

E A, N° 669.
D'ORDRE :
1447.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Pierre BRETEAU,

Pharmacien-Major de 1^{re} classe,
Professeur agrégé au Val-de-Grâce.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE DIVERSES MÉTHODES D'HYDROGÉNATION DANS
LEUR APPLICATION AU PHÉNANTHRÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 mai 1911, devant la Commission d'Examen

MM. HALLER,	<i>Président.</i>
MICHEL,	{ <i>Examineurs.</i>
BLAISE,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1911

A, N° 669.

ORDRE :

417.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

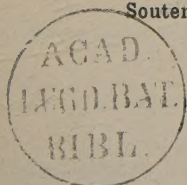
M. Pierre BRETEAU,

Pharmacien-Major de 1^{re} classe,
Professeur agrégé au Val-de-Grâce.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE DIVERSES MÉTHODES D'HYDROGÉNATION DANS
LEUR APPLICATION AU PHÉNANTHRÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 23 mai 1911, devant la Commission d'Examen



MM. HALLER, *Président.*
MICHEL, } *Examineurs.*
BLAISE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1911

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
Professeurs.....	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND...	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	EMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
Professeurs adjoints...	MICHEL.....	Minéralogie.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A

MONSIEUR É. JUNGFLAISCH,

MEMBRE DE L'INSTITUT,
PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE.

Hommage très respectueux.

PREMIÈRE THÈSE.

—•••—
ÉTUDE

DE

DIVERSES MÉTHODES D'HYDROGÉNATION

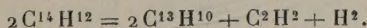
DANS

LEUR APPLICATION AU PHÉNANTHRÈNE.

INTRODUCTION.

Dans son étude sur le fluorène et les carbures pyrogénés, M. P. Barbier ⁽¹⁾, après avoir établi les relations du fluorène et du phénanthrène, émet l'idée de l'existence probable du fluorène dans le goudron de houille comme produit de destruction du phénanthrène en vertu d'une réaction analogue à celle qui donne naissance à la benzine lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'un quelconque de ses homologues supérieurs.

« Il suffirait pour cela, ajoute-t-il, que le phénanthrène, au moment de sa formation, fixât H^2 et se changeât en hydrure $C^{14}H^{12}$; cet hydrure, qui serait l'homologue supérieur du fluorène, subissant l'action de la chaleur, se détruirait suivant l'équation



» La difficulté de se procurer l'hydrure de phénanthrène $C^{14}H^{12}$ m'a seule empêché de vérifier cette hypothèse. »

J'ai tenté, dès 1905, de réaliser la préparation du dihydrure de phénanthrène, par la méthode au sodium et alcool amylique et

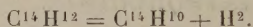
(1) P. BARBIER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. VII, 1876, p. 514.

par la méthode au nickel de MM. Sabatier et Senderens. Mais j'ai échoué en ce sens que l'hydrogénation a constamment dépassé le but, puisque j'ai toujours obtenu du tétrahydrure comme premier terme d'hydrogénation.

J'ai, depuis, essayé diverses autres méthodes, toujours dans l'espoir d'arriver au résultat cherché.

Entre temps, de divers côtés, des opérateurs publièrent leurs résultats comportant la préparation de ce dihydrure. J'ai refait certains de ces travaux : je n'ai pas retrouvé les résultats annoncés.

Obtenant toujours le tétrahydrure comme premier terme d'hydrogénation du phénanthrène, j'ai eu aussi en vue, en appliquant à ce carbure soit des méthodes d'hydrogénation connues, soit des méthodes que j'ai imaginées, de vérifier — ce que M. Barbier avait déjà fait — que le phénanthrène ne donne pas de stilbène par hydrogénation, ce qui aurait pu se faire par une sorte de réaction inverse de l'action déshydrogénante de la chaleur sur le stilbène qui se porte sur les groupes phényles pour donner du phénanthrène :



Il est à présumer que si une telle hydrogénation se fût faite, on n'aurait pas eu le stilbène comme produit d'hydrogénation, mais bien le dibenzyle ou des hydrodibenzyles.

Ainsi donc les questions posées par M. Barbier demeurent encore sans solutions expérimentales.

Mais les tentatives que j'ai faites pour les résoudre m'ont amené à des constatations intéressantes sur les méthodes d'hydrogénation catalytiques, notamment sur les diverses formes d'emploi du palladium comme agent auxiliaire d'hydrogénation.

Après avoir indiqué comment fut purifié le phénanthrène qui a servi à ces recherches, il sera exposé :

Dans une première Partie : comment furent appliquées les méthodes d'hydrogénation au sodium, au calcium, au nickel, au platine;

Dans une deuxième Partie : ce qu'a donné l'emploi de l'hydrogène et du palladium pris sous divers états;

Enfin, *dans une troisième Partie,* seront groupés les faits relatifs aux divers hydrures et spécialement au tétrahydrure.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

Purification du phénanthrène.

Le phénanthrène le plus pur qu'on trouve dans le commerce contient encore diverses impuretés, bien que fondant à 96° (non corrigé) et donnant un picrate fusible à 143° - 144° .

J'ai eu la curiosité d'examiner les points de fusion de 30 fractions provenant de la précipitation de 100^g de phénanthrène très pur du commerce.

Les points de fusion indiqués sont des points de fusion non corrigés, pris sur bain de mercure, à température ascendante.

Les fractions ont été obtenues de la manière suivante : 100^g de phénanthrène ont été dissous dans 6^l d'alcool à 95° , la solution, faite à chaud, demeure limpide à froid, puisque 1^l d'alcool à 95° retient 25^g de phénanthrène en dissolution saturée à 18° .

La dissolution alcoolique a été additionnée d'eau par fractions de 100^{cm³} jusqu'à cessation de précipité. Chaque fraction de carbure a été recueillie, essorée, puis séchée sur l'acide sulfurique.

Numéro de la fraction.	Poids de la fraction.	Point de fusion.	Numéro de la fraction.	Poids de la fraction.	Point de fusion.
1.....	2	$96\frac{1}{4}$	16.....	3,5	$95\frac{1}{4}$
2.....	2	id.	17.....	3,5	95
3.....	2	id.	18.....	3	$94\frac{3}{4}$
4.....	2,5	id.	19.....	3	$94\frac{1}{2}$
5.....	2,5	id.	20.....	3	94
6.....	3	96	21.....	2,5	id.
7.....	3	id.	22.....	2,5	id.
8.....	4,5	id.	23.....	2,5	$93\frac{3}{4}$
9.....	5,5	id.	24.....	2,5	$92\frac{3}{4}$
10.....	7	id.	25.....	2	$92\frac{1}{4}$
11.....	5	$95\frac{3}{4}$	26.....	2	$91\frac{1}{2}$
12.....	5	id.	27.....	2	$90\frac{1}{2}$
13.....	4,5	$95\frac{1}{2}$	28.....	1,5	90
14.....	4	id.	29.....	1,5	id.
15.....	3,5	$95\frac{1}{4}$	30.....	1,5	id.

Ce Tableau montre qu'il est de toute nécessité de purifier le produit pur du commerce.

J'ai essayé de purifier le phénanthrène par cristallisations successives dans l'alcool à 95°. Le produit m'avait paru pur, car, après cinq cristallisations successives, le point de fusion s'était montré constant pour un échantillon fractionné par cristallisation dans l'éther éthylique. Il n'en était rien.

J'ai donc dû passer par la combinaison picrique du phénanthrène déjà relativement pur :

Dans 11,5 d'alcool à 95° bouillant, on dissout 100^g de phénanthrène préalablement purifié par cinq cristallisations successives dans l'alcool à 95°, et l'on ajoute 150^g d'acide picrique dissous dans l'alcool bouillant. Après refroidissement, on essore le picrate formé, on le lave avec un peu d'alcool, puis on le décompose, à chaud, avec de l'eau contenant un excès d'ammoniaque. Le phénanthrène est séparé, lavé un grand nombre de fois en le délayant avec de l'eau bouillante, essoré, puis cristallisé plusieurs fois dans l'alcool à 95°. Il est alors très blanc et exempt d'acide picrique.

Les ouvrages adoptent comme point de fusion du phénanthrène tantôt 99°-100° indiqué par M. Græbe, tantôt 96° indiqué par M. Ostermayer pour un phénanthrène régénéré d'un bibromure par l'action de la potasse alcoolique.

J'ai pris, avec soin, le point de fusion du phénanthrène purifié dans les conditions que j'ai indiquées :

En employant le bloc de M. Maquenne, j'ai obtenu, en température ascendante : 96°,5 et, en température descendante (point où le produit cesse de fondre, point de fusion instantanée) : 100°.

Sur le bain de mercure, j'ai obtenu, toutes corrections faites : en température ascendante, 97°,7 et, en température descendante, 100°,3.

Enfin, avec le tube capillaire et au bain de vaseline, j'ai obtenu 99° (point corrigé).

Il y a donc lieu, dans l'indication des points de fusion, de spécifier la manière dont ils ont été pris, de petites différences dans les observations pouvant en découler pour certains produits.

CHAPITRE II.

Hydrogénation par le sodium et l'alcool absolu.

Lorsque Bæyer ⁽¹⁾ employa le sodium et l'alcool absolu pour la réduction du chlorure de chloroxindol, il ne semble avoir eu pour but que de remplacer le chlore par l'hydrogène.

C'est Ladenburg ⁽²⁾ qui, le premier, a formellement recommandé l'emploi du sodium et de l'alcool absolu pour transformer la pyridine en pipéridine par un processus d'hydrogénation qui, depuis, a été utilisé pour la réduction de nombreux composés organiques.

Il m'a paru intéressant de rechercher si cette méthode d'hydrogénation était applicable au phénanthrène et quel produit d'hydrogénation pouvait en résulter.

J'ai opéré dans les conditions suivantes :

10^g de phénanthrène purifié (voir p. 3) et 300^{cm³} d'alcool absolu sont introduits dans un ballon de 1^l relié ensuite à un réfrigérant à reflux. A la solution alcoolique, portée à l'ébullition, on ajoute, peu à peu, en 2 heures, 5^g de sodium coupé en petits morceaux. Après la dernière addition de sodium, le mélange est maintenu à l'ébullition pendant encore 2 heures.

Au bout de ce temps, la solution chaude est légèrement colorée; on la verse, en agitant, dans 1^l,5 d'eau acidulée par une quantité suffisante d'acide sulfurique. Il se forme un précipité cristallin et des gouttelettes huileuses qui restent en suspension dans le liquide hydroalcoolique.

Après un repos de 24 heures, le précipité est, par agitation, remis en suspension dans le liquide, puis filtré, essoré et comprimé.

Le liquide filtré contient la plus grande partie du produit huileux en suspension.

Le produit solide recueilli est coloré en jaune orangé et imprégné d'un peu du produit huileux; pour le purifier, il est nécessaire de le dissoudre dans un peu d'alcool éthylique bouillant et de pré-

⁽¹⁾ BÆYER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XII, p. 459.

⁽²⁾ LADENBURG, *Lieb. Ann.*, t. CCXLVII, p. 51; *Ber. d. chem. Ges.*, t. XVII, p. 156.

cipiter la solution alcoolique par l'eau. Après quelques heures de repos, le précipité cristallin, blanc, est recueilli, essoré et plusieurs fois cristallisé dans l'alcool.

Le liquide hydroalcoolique opalescent, résultant de ce traitement, joint au précédent, est extrait par l'éther éthylique. La solution éthérée, desséchée, est distillée. Le résidu de la distillation constitue 4^{cm^3} à 5^{cm^3} d'un liquide bouillant à 310° , donnant un picrate fusible à 106° et un dérivé dibromé fusible à $148^{\circ},5$. C'est du tétrahydrure de phénanthrène.

Le produit solide purifié fond à 99° , donne un picrate fusible à 144° : c'est du phénanthrène.

Si la réaction d'hydrogénation est répétée en augmentant la quantité de sodium employée, le rendement en tétrahydrure s'élève proportionnellement.

Alors que les composés dihydrogénés résultent de l'hydrogénation par le sodium et l'alcool absolu dans le cas de la naphthaline ⁽¹⁾ et de l'anthracène ⁽²⁾, je n'ai pas réussi à isoler le dihydrure de phénanthrène que différents auteurs prétendent avoir obtenu par d'autres réactions ⁽³⁾.

Je dois signaler qu'en faisant agir, pendant plusieurs jours, l'amalgame de sodium en présence d'alcool sur le phénanthrène, Hayduck ⁽⁴⁾ n'a pas observé de formation d'un hydrure de phénanthrène, tandis que M. Barbier ⁽⁵⁾ a obtenu une petite quantité d'un carbure plus soluble que le phénanthrène et qui cristallise en petites aiguilles blanches; cette quantité, ajoute-t-il, a été trop faible pour qu'une description plus complète puisse être donnée.

Mes propres essais confirment l'observation de Hayduck. En aucun cas, je n'ai observé trace d'hydrogénation.

⁽¹⁾ BAMBERGER et LODTER, *Lieb. Ann.*, t. CLXXXVIII, p. 74.

⁽²⁾ GRÖBE et LIEBERMANN, *Ann. d. Chem. et Pharm.*, t. VII, p. 257.

⁽³⁾ Voir p. 37.

⁽⁴⁾ HAYDUCK, *Ann. d. Chem.*, t. CLXVII, 1873, p. 177.

⁽⁵⁾ BARBIER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. VII, 1876, p. 535.

CHAPITRE III.

Hydrogénation par le sodium et l'alcool amylique.

MM. Bamberger et Lodter ⁽¹⁾, par application de leur méthode d'hydrogénation au moyen du sodium et de l'alcool amylique aux divers carbures polyacétyléniques : naphthaline, anthracène, phénanthrène, acénaphène, rétène, ont obtenu le dihydronaphtalène, le tétrahydronaphtalène, le dihydroanthracène, le tétrahydrophénanthrène, le tétrahydroacénaphène, le tétrahydrorétène.

MM. J. Schmidt et R. Metzger ⁽²⁾ ayant, dans leur XXI^e Communication relative à l'*Etude sur la série du phénanthrène*, indiqué qu'ils avaient obtenu le dihydrure de phénanthrène par hydrogénation au moyen du sodium et de l'alcool amylique, en employant 6^{at} de sodium, pour 1^{mol} de phénanthrène, j'ai répété plusieurs fois les expériences de ces derniers auteurs, et je n'ai pas retrouvé les résultats annoncés.

J'ai opéré dans les mêmes conditions que MM. Schmidt et Mezger :

A une solution bouillante de 20^g de phénanthrène dans 150^{cm}³ d'alcool amylique sec, placée dans un ballon de 1^l surmonté d'un réfrigérant à reflux, on ajoute, peu à peu, en 3 heures, 8^g de sodium coupé en petits morceaux.

Le liquide prend une coloration orangée.

La réduction terminée, le liquide chaud est versé, en agitant, dans 1^l d'eau acidulée par une quantité suffisante d'acide sulfurique. Après refroidissement et repos, la solution amylique est séparée, lavée et séchée, puis distillée dans le vide en éliminant tout ce qui passe au-dessous de 100°. Le reste du liquide est dissous dans l'alcool éthylique et la solution alcoolique est distillée dans le vide, au-dessous de 100°, pour éliminer tout l'alcool amylique. Le produit obtenu est dissous dans de l'alcool éthylique bouillant, puis la solution alcoolique est précipitée par l'eau.

— (1) BAMBERGER et LODTER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XX, p. 3073.

(2) J. SCHMIDT et R. METZGER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XL, 1907, p. 4242.

Après repos, on obtient un magma coloré, cristallin, imprégné d'un produit liquide en suspension dans le mélange hydroalcoolique. On filtre, on essore et l'on presse, pour recueillir le produit solide qui est purifié par dissolution dans l'alcool éthylique, précipitation par l'eau et cristallisations répétées dans l'alcool éthylique.

Le produit liquide en suspension dans le mélange hydroalcoolique est extrait par l'éther éthylique. La solution étherée, lavée, séchée, est distillée. Le résidu constitue un produit liquide (8^g), bouillant à 310°, donnant un picrate fusible à 106° et un dérivé dibromé fusible à 148°,5 : c'est du tétrahydrure de phénanthrène.

Le produit solide purifié se présente en cristaux homogènes blancs, fusibles à 99°, donnant un picrate fusible à 144° : c'est du phénanthrène.

Dans des conditions identiques, MM. J. Schmidt et Metzger ont obtenu 7^g,2 de dihydrure de phénanthrène et 11^g de tétrahydrure.

Malgré les recherches les plus minutieuses, je n'ai pu réussir à isoler du dihydrure parmi les produits de la réaction qui ont toujours été composés exclusivement de tétrahydrure de phénanthrène et de phénanthrène.

En répétant la réaction avec 16^g de sodium, au lieu de 8^g, pour 20^g de phénanthrène, j'ai obtenu 18^g de tétrahydrure, résultat conforme aux indications de MM. Bamberger et Lodter ainsi d'ailleurs qu'à celles de MM. J. Schmidt et Metzger pour ces conditions.

Ainsi, par hydrogénation au moyen de l'alcool amylique et du sodium, j'ai obtenu les mêmes résultats qu'avec l'emploi de l'alcool éthylique et du sodium : formation de tétrahydrure en proportions variables suivant la quantité de sodium employée, et absence complète de dihydrure de phénanthrène.

CHAPITRE IV.

Hydrogénation par le calcium et l'alcool absolu.

MM. Marschalk et Nicolajeksky ⁽¹⁾ ayant obtenu le dihydrure de naphthaline et le dihydrure d'anthracène par hydrogénation au

(1) MARSCHALK et NICOLAJEKSKY, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XLIII, 1910, p. 1700.

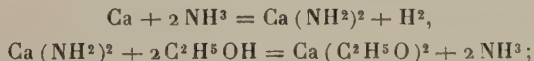
moyen du calcium et d'alcool absolu, j'ai recherché quel résultat on pourrait obtenir avec le phénanthrène.

On sait que Beckmann ⁽¹⁾ a appliqué l'hydrogénation par le calcium : au nitrobenzène, à l'antibenzaldoxime, à la menthonoxime, au chlorure de benzène-sulfonyle et au thiophénol, en opérant soit en milieu acide, soit en milieu alcalin, et en ajoutant à la solution alcoolique quelques gouttes de bichlorure de mercure ou de sulfate de cuivre.

Marschalk ⁽²⁾, pour réduire la benzophénone, opère à l'ébullition en présence de calcium. Le dégagement lent d'hydrogène s'établit et cesse bientôt. On dilue le liquide et l'on acidifie par l'acide chlorhydrique. On recueille le produit de réduction.

J'ai observé qu'avec le phénanthrène, l'action est nulle si l'on opère la réduction seulement avec le calcium et l'alcool absolu, mais qu'on obtient d'excellents résultats en mettant à profit une remarque de M. G. Doby ⁽³⁾ au sujet de la formation d'éthylate de calcium au moyen d'une solution alcoolique de gaz ammoniac.

Dans l'action réciproque du gaz ammoniac, du calcium et de l'alcool éthylique, il se forme d'abord de l'amidure de calcium que l'alcool transforme ensuite en éthylate avec régénération d'ammoniac :



c'est-à-dire qu'avec peu de gaz ammoniac, il est théoriquement possible d'amorcer la réaction d'hydrogénation; pratiquement, il faut une certaine quantité de ce gaz.

J'ai opéré dans les conditions suivantes :

Dans un ballon de 1^l, surmonté d'un réfrigérant à reflux, contenant 15^g de calcium en limaille, on verse une solution de 5^g de phénanthrène dans 200^{cm}³ d'alcool absolu. On chauffe à l'ébullition, puis on fait arriver du gaz ammoniac sec au sein de la solution alcoolique. Dès que la réaction est amorcée, on éteint le feu; elle se poursuit dès lors rapidement avec dégagement tumultueux d'hydrogène. Quand le calcium est entièrement dissous, on maintient à l'ébullition

(1) E. BECKMANN, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXXVIII, 1905, p. 904.

(2) MARSCHALK, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XLIII, 1910, p. 641-642.

(3) G. DOBY, *Zeit. anorg. Chem.*, t. XXXV, 1903, p. 93-105.

pendant 1 heure. On verse dans de l'acide chlorhydrique dilué. Après refroidissement du mélange, on observe la présence d'une huile non mélangée de cristaux. Tout le phénanthrène a été transformé en hydrure liquide. L'huile est extraite par l'éther éthylique; la solution éthérée, séchée, est distillée. Le résidu liquide est exclusivement formé de tétrahydure de phénanthrène.

En faisant varier les quantités de calcium employées, j'ai obtenu les mêmes résultats qu'avec le sodium. Mais l'hydrogénation par le calcium, avec la technique que je donne, est infiniment plus commode et plus rapide, et les produits retirés sont plus purs de premier jet.

Ainsi, avec le calcium et l'alcool absolu, le premier produit d'hydrogénation est encore le tétrahydure, sans trace de dihydure.

CHAPITRE V.

Hydrogénation en présence du nickel divisé.

Dès 1905, j'ai hydrogéné le phénanthrène par la méthode de MM. Sabatier et Senderens, méthode universellement connue, qui est basée sur l'emploi du nickel divisé comme agent auxiliaire d'hydrogénation. Si je cite une date, c'est que MM. Schmidt et Mezger, et, à leur suite, MM. Ipatiew et Rakitin, puis MM. Padoa et Fabris ne mentionnent pas mon travail qui a précédé les leurs. Il est vrai que nos résultats diffèrent, je m'en expliquerai plus loin.

La technique de la méthode de MM. Sabatier et Senderens est aujourd'hui classique; il serait superflu de l'exposer de nouveau.

Mais j'estime que, outre le Mémoire de MM. Sabatier et Senderens ⁽¹⁾, on consultera avec profit ceux de MM. L. Brunel ⁽²⁾, M. Godchot ⁽³⁾ et H. Leroux ⁽⁴⁾ qui, dans le laboratoire de M. le professeur Jungfleisch, ont adapté cette méthode à l'hydrogénation du phénol, de l'anthracène, de la naphthaline, tandis que je l'appliquais au phénanthrène.

⁽¹⁾ SABATIER et SENDERENS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. IV, 1905, p. 433.

⁽²⁾ L. BRUNET, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. VI, 1905, p. 200.

⁽³⁾ M. GODCHOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XII, 1907, p. 468.

⁽⁴⁾ H. LEROUX, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XXI, 1910, p. 458.

Je prie M. le professeur Jungfleisch d'agréer mes remerciements pour l'hospitalité bienveillante qu'il m'a donnée dans son laboratoire afin d'effectuer cette hydrogénation.

Le nickel divisé que j'ai employé provenait de la réduction, à 232° - 240° , de l'oxyde vert hydraté. A cette température, la réduction est extrêmement lente et demande plusieurs jours pour être complète. Mais, dans ces conditions, on obtient un nickel très pyrophorique et très actif.

L'hydrogène employé était purifié par passage sur un rouleau de toile de cuivre porté au rouge sombre. Il était séché sur de la potasse caustique. Car la purification de l'hydrogène par lavage dans des solutions de permanganate et de bichromate de potassium m'a paru insuffisante et la dessiccation par l'acide sulfurique ne m'a pas semblé sans inconvénients, des traces d'anhydride sulfureux ⁽¹⁾ se produisant et rendant rapidement le nickel inactif.

J'ai effectué l'hydrogénation du phénanthrène à la température de 160° . Il faut absolument éviter d'entraîner brusquement un excès de vapeurs de phénanthrène sur le métal actif, ce qui aurait pour conséquence de l'imprégner de liquide. Dans ce cas, son activité serait tout à fait compromise, sinon abolie.

Pour que le métal conserve longtemps son activité maxima, il faut toujours qu'il n'y ait que peu de vapeurs du corps à hydrogéner par rapport à la masse du corps actif, ce qui est l'inverse d'une catalyse où, par définition, la masse du catalyseur doit être très petite par rapport à la masse des produits catalysés. Aussi le terme de catalyse me semblant impropre dans le cas actuel, je préfère dire : hydrogénation au moyen de nickel divisé, le nickel étant l'agent auxiliaire d'hydrogénation.

Dans le cas du phénanthrène, j'ai obtenu un liquide plus ou moins jaunâtre, parfois très fluorescent, constitué par un mélange de divers hydrures dont j'ai retiré un tétra- et un octohydrure.

(1) Jaroslav MILBAUER (*Zeit. phys. Chem.*, t. LVII, 1907, p. 649) a montré qu'à 17° - 25° l'hydrogène, insuffisamment purifié, donne lieu à un dégagement sensible d'anhydride sulfureux dans son action sur l'acide sulfurique ; il ajoute que l'hydrogène électrolytique ou l'hydrogène lavé dans de la liqueur cuproalcaline ou dans une solution de plombate alcalin, puis dans une solution chromosulfurique, n'a pas d'action sensible sur l'acide sulfurique.

Je rectifie, sur ce point, ma Note de 1905 ⁽¹⁾, l'hexahydrure décrit à cette époque, régénéré de son picrate et distillé sur sodium, a donné, à l'analyse par combustion électrothermique ⁽²⁾, des chiffres conformes à la composition C¹⁴ H¹¹ ⁽³⁾.

Le produit brut (425^g) d'hydrogénation, séché, a été fractionné, dans le vide, en 4 parties :

A.....	197 ^g	passant à 158 ^o	sous 13 ^{mm}
B.....	43	» 158-163 ^o	»
C.....	67	» 163-172 ^o	»
D.....	105	» 172-180 ^o	»

La portion A, fractionnée à son tour, a donné :

Aa.....	84 ^g	passant à 138 ^o	sous 13 ^{mm}
Ab.....	45	» 138-150 ^o	»
Ac.....	20	» 150	»
Ad.....	42	» 151-158 ^o	»

La portion Aa, à laquelle on a joint 20^g de tête d'une nouvelle distillation de Ab, a donné, par un nouveau fractionnement, 100^g d'un produit bouillant à 123^o-124^o sous 13^{mm}. Le résidu de la distillation pesait 4^g.

La portion D, à laquelle on a joint les queues (30^g) d'un nouveau fractionnement de C, a donné, à la distillation, 100^g d'un produit bouillant à 165^o-167^o, sous 13^{mm}.

Le liquide bouillant à 123^o-124^o sous 13^{mm}, distille à 285^o sous 760^{mm}; il ne forme pas de picrate et donne des dérivés bromés liquides instables : c'est de l'octohydrure de phénanthrène ⁽⁴⁾.

Le liquide bouillant à 165^o-167^o sous 13^{mm}, distille à 310^o sous 760^{mm}. Il forme un picrate fusible à 106^o et un dérivé bromé fusible à 148^o,7 (corrigé) : c'est du tétrahydrure de phénanthrène ⁽⁵⁾.

Les portions intermédiaires, qui sont des mélanges, contiennent-elles de l'hexahydrure de phénanthrène? c'est probable, mais

(1) P. BRETEAU, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 942.

(2) BRETEAU et LEROUX, *Comptes rendus*, t. CXLV, 1907, p. 524.

(3) Voir p. 42.

(4) Voir p. 48.

(5) Voir p. 40.

ce n'est pas certain. Il serait vain de chercher à l'isoler par distillation fractionnée, et comme il ne forme pas de combinaison picrique permettant de le retirer d'un mélange préalablement fractionné, j'ai arrêté là cette recherche, car je ne pense pas, contrairement à l'opinion des auteurs étrangers qui se sont occupés de ce point, que la pureté de ces hydrures liquides, surtout dans les conditions où ils sont formés ⁽¹⁾, puisse être démontrée par les chiffres d'une analyse élémentaire comme seul criterium.

J'ai donc soumis à une nouvelle hydrogénation, vers 170°, toutes les fractions intermédiaires.

Le produit final obtenu bout entièrement à 123°-124° sous 13^{mm} et un nouveau passage ne modifie pas le point d'ébullition. C'est cette particularité qui me fait admettre (l'octohydrure ne formant pas de picrate, ni d'autre composé cristallisé) que le produit obtenu est pur, et, comme sa composition élémentaire a répondu à celle d'un octohydrure ⁽²⁾, je dis que j'ai, par la méthode au nickel divisé, obtenu, outre le tétrahydrure nettement caractérisé, l'octohydrure de phénanthrène dont je fais connaître plus loin les constantes et les propriétés ⁽³⁾.

MM. J. Schmidt et R. Metzger ⁽⁴⁾, en hydrogénant du phénanthrène au moyen du nickel divisé, ont obtenu les résultats suivants :

« A 150°, il se forme un mélange constitué surtout par du 9.10-dihydrure, mais qui contient encore beaucoup de phénanthrène; à 200°, le produit recueilli est du 9.10-dihydrure pur; à 250°, on observe une odeur analogue à celle qu'on remarque dans la préparation du tétrahydrure. La partie principale du produit consiste pourtant en dihydrure de phénanthrène et en un peu de phénanthrène, le tétrahydrure n'apparaissait qu'en traces minimales.

» Au fur et à mesure que la température s'élève, le produit obtenu s'appauvrit en dihydrure, et, à 400°, on recueille le phénanthrène non altéré. Il semble donc, ajoutent-ils, que, par cette méthode, on ne peut fixer plus de deux atomes d'hydrogène sur la molécule de

⁽¹⁾ Voir p. 48.

⁽²⁾ Voir p. 48.

⁽³⁾ Voir p. 47.

⁽⁴⁾ J. SCHMIDT et R. METZGER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XL, 1907, p. 4240.

phénanthrène et que le dihydrure de phénanthrène qui se forme se dissocie en hydrogène et phénanthrène dès que la température monte au-dessus de 200°. »

MM. Padoa et Fabris ⁽¹⁾ ont, eux aussi, hydrogéné le phénanthrène par la méthode de MM. Sabatier et Senderens. A 175°-200°, ils ont obtenu du tétrahydure dont le picrate fond, d'après eux, à 102°-107°.

A 175°, ils ont obtenu un liquide qui bout à 270°-275°, qui ne donne plus de picrate et qui, pour eux, est du dodécahydure, C¹¹H²².

A 200°, ils ont obtenu deux produits : un solide, du dihydrure; un liquide, du tétrahydure.

Enfin, ils ont remarqué qu'à 200°, le dodécahydure perd ses 12 atomes d'hydrogène d'addition, tandis qu'à 220°, le tétrahydure donne du dihydrure, ce qui est un peu contradictoire.

M. Ipatiew ⁽²⁾, hydrogénation du phénanthrène sous pression d'hydrogène en présence d'oxyde de nickel, ayant successivement obtenu : d'abord un mélange de dihydrure et de tétrahydure, puis de l'octohydure et enfin du perhydure ⁽³⁾, j'ai tenu à refaire l'hydrogénation du phénanthrène à 200°. J'ai obtenu un mélange de tétra- et d'octohydure où le tétrahydure domine, mais pas trace de dihydrure.

De plus, à 200°, l'activité du nickel diminue rapidement et bientôt un composé solide apparaît. Ce composé est à peu près insoluble dans le mélange huileux qui l'imprègne, mais il est fort difficile de l'en débarrasser par simples cristallisations successives dans l'alcool. Il faut précipiter les solutions alcooliques par l'eau, essorer, comprimer, redissoudre dans l'alcool et reprécipiter par l'eau. Il est même nécessaire de répéter plusieurs fois cette opération. Le dernier produit obtenu, purifié encore par cristallisation dans l'alcool, a toujours présenté les constantes du phénanthrène pur.

J'ai pensé alors que les auteurs avaient utilisé du nickel réduit à 300°, conformément aux indications de MM. Sabatier et Senderens.

(1) PADOA et FABRIS, *Gazz. chim. ital.*, 1909, p. 333.

(2) IPATIEW, *Berichte d. ch. Ges.*, t. XLI, 1908, p. 996.

(3) L'analyse élémentaire du produit brut démontre, pour l'auteur, la pureté du composé.

En opérant avec du nickel réduit à 300°, je n'ai obtenu qu'une trace d'hydrures liquides, puis le phénanthrène est ensuite passé sans que j'aie pu séparer un composé répondant au dihydrure décrit, c'est-à-dire fondant à 94°-95°, formant, à chaud, un picrate fusible à 135°-137° (1). En purifiant convenablement le produit solide obtenu, j'ai toujours retrouvé du phénanthrène pur, fusible à 96°,5 au bloc de M. Maquenne ou à 99° (corrigé) en tube capillaire (2).

Les dernières fractions ont toujours donné, à froid, un picrate fondant vers 140°, c'est-à-dire souillé d'un peu de picrate de tétrahydrure formé sans doute par entraînement.

Ne pouvant supposer que les auteurs cités, qui, tous, ont obtenu du dihydrure de phénanthrène, aient négligé d'examiner soigneusement le phénanthrène qu'ils ont hydrogéné, surtout au point de vue du fluorène qu'il contient toujours, j'ai résolu d'hydrogéner la phénanthrène-quinone dans les conditions où, précisément, le phénanthrène dihydrogéné prend, d'après eux, naissance, c'est-à-dire à 200° et à 220°.

A ces températures, la phénanthrène-quinone se sublime suffisamment, pour être entraînée sur le nickel pyrophorique, mais l'hydrogénation dure un certain temps, parce que la quantité de vapeurs sublimées est toujours faible.

La phénanthrène-quinone est facile à obtenir dans le plus grand état de pureté en suivant les indications classiques.

J'ai donc hydrogéné 20^g de ce composé d'abord à 200°, ensuite à 220°.

Dans l'un et l'autre cas, il y a formation d'eau et de tétrahydrure de phénanthrène exclusivement.

L'hydrure, séché, bout sous un degré, sans rectification préalable.

En résumé, le phénanthrène, hydrogéné par la méthode au nickel de MM. Sabatier et Senderens, donne au moins du tétrahydrure et de l'octohydrure. Je n'ai pu, en aucun cas, retrouver ni former le dihydrure obtenu par divers auteurs dans les mêmes conditions.

(1) Voir p. 38.

(2) Voir p. 4.

Hydrogénation au moyen du nickel et de l'hypophosphite de sodium.
— Wurtz ⁽¹⁾ a signalé que la solution aqueuse d'hypophosphite de nickel se réduit partiellement lorsqu'on l'évapore à 100°, en déposant du nickel métallique, et que la réduction est complète quand les cristaux humectés d'eau sont chauffés à 120°. Il ajoute que cet hypophosphite de nickel partage, avec l'hypophosphite de cuivre, la propriété de se réduire avec dégagement d'hydrogène.

J'ai donc examiné, comme suite à cette remarque, comment se comportaient les solutions neutres de sels de nickel vis-à-vis de l'hypophosphite de sodium :

Si, à une solution de 20^g de sulfate de nickel dans 150^g d'eau, on ajoute 100^g d'hypophosphite de sodium dissous dans 300^g d'eau, il ne paraît y avoir aucune réaction, même si l'on maintient le mélange dans un ballon placé sur un bain-marie bouillant; on n'observe aucune trace de réduction dans les premiers moments. Mais, si on laisse le mélange quelques heures dans ces conditions, un commencement de réduction se produit, et, dès que la réaction est amorcée, elle progresse jusqu'à ce que tout le nickel soit précipité; il y a un fort dégagement d'hydrogène. Le plus souvent, dans ces conditions, le nickel ne se précipite pas en fine poudre noire, mais en feuilles brillantes, très légères, et, si le ballon a été préalablement bien dégraissé aux alcalis, et que les solutions aient été bien filtrées, le ballon est très brillamment nickelé.

J'ajoute de suite que ce nickel en feuilles est inapte à décomposer l'eau en présence d'hypophosphite de sodium.

Pour obtenir un nickel pourvu de cette propriété, il convient d'opérer la réduction dans les conditions suivantes :

20^g de sulfate de nickel sont dissous dans 100^g d'eau; la solution, contenue dans un ballon, est placée sur un bain-marie bouillant. On ajoute d'un seul coup 70^g d'hypophosphite de sodium, et l'on agite. La réduction ne tarde pas à s'amorcer, elle se poursuit progressivement et rapidement; au bout de 1 heure, elle est complète. On remplit le ballon d'eau distillée, on laisse la poudre de nickel se déposer, on sépare le liquide surnageant et on lave par décantation.

(1) A. WURTZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XVI, 1846, p. 198 et 204.

La poudre de nickel ainsi préparée est éminemment apte à décomposer l'eau en présence d'hypophosphite de sodium : il se forme du phosphite acide de sodium et de l'hydrogène se dégage.

J'ai examiné si l'hydrogène dégagé dans cette réaction pourrait se fixer sur le phénanthrène :

Sur du nickel provenant de la réduction de 20^g de sulfate au moyen de l'hypophosphite de sodium, on verse 150^g d'alcool à 95° et 5^g de phénanthrène pur. On chauffe à l'ébullition, au réfrigérant à reflux. Dans la solution bouillante, on laisse écouler goutte à goutte, au moyen d'une ampoule à brôme, une solution aqueuse concentrée contenant 100^g d'hypophosphite de sodium; il se produit un abondant dégagement d'hydrogène.

Si le liquide contenu dans le ballon se séparait en deux couches, il suffirait d'y ajouter de l'eau bouillante pour obtenir un liquide homogène.

Après addition de 100^g d'hypophosphite, le liquide décanté est précipité par un grand excès d'eau, puis extrait par l'éther éthylique. La solution éthérée, lavée et séchée, laisse, par évaporation, un résidu cristallisé exclusivement formé de phénanthrène.

La réduction, répétée en ayant soin de maintenir la neutralité du mélange par addition, à la solution d'hypophosphite, d'une quantité de carbonate de sodium correspondant à une demi-molécule de sel alcalin pour une molécule de sel réducteur, n'a pas donné de résultat positif.

J'ajoute qu'avec cette méthode, nous avons, M. Leroux et moi, obtenu la réduction de dérivés nitrés en amines correspondantes.

Il est vraisemblable que cette méthode de réduction pourra s'appliquer dans d'autres cas.

Il est intéressant de noter que la même technique employée en substituant le palladium ⁽¹⁾ au nickel m'a conduit directement au tétrahydrure de phénanthrène.

⁽¹⁾ Voir p. 31.

CHAPITRE VI.

Hydrogénation en présence du platine divisé.

En 1838, Kuhlmann ⁽¹⁾ a montré qu'en présence de platine divisé, les oxydes de l'azote pouvaient être transformés en ammoniac par l'hydrogène; en 1863, Debus ⁽²⁾, faisant passer, à 116°, un mélange d'acide cyanhydrique et d'hydrogène secs sur du noir de platine, a obtenu de la méthylamine.

En 1874, von Wilde ⁽³⁾ a, avec le même métal, réalisé, à froid, la combinaison de l'hydrogène avec l'éthylène, le propylène, l'acétylène; MM. Sabatier et Senderens ⁽⁴⁾ ont répété ces expériences en opérant à 100°-120° et montré qu'on pouvait rendre l'action continue. Ils ont, de plus, indiqué que le platine divisé est peu apte à produire l'hydrogénation de la benzine, des aldéhydes, des acetones, du nitrométhane, du nitrobenzène et qu'il est inefficace pour la réduction de l'oxyde de carbone.

MM. Paal et Amberger ⁽⁵⁾ ont employé le platine colloïdal pour hydrogéner la nitrobenzine, l'acide cinnamique, l'oxyde azotique; M. Willstötter ⁽⁶⁾, au moyen du noir de platine, a réduit le phytène, le géraniol, l'alcool érucique, la cholestérine, l'éther oléique, par fixation d'hydrogène sur une liaison éthylénique, tandis que M. Fokin ⁽⁷⁾ hydrogénait l'acide oléique.

Pour être complet, je dois ajouter que M. Vavon ⁽⁸⁾ a fixé de l'hydrogène, par l'intermédiaire du noir de platine, sur le pinène, le camphène, le limonène, les acides maléique, fumarique, cinnamique et érucique.

(1) KUHLMANN, *Comptes rendus Acad. d. Sc.*, t. XVII, 1838, p. 1107.

(2) DEBUS, *Journ. of. Chem. Soc.*, t. XVI, 1863, p. 249.

(3) VON WILDE, *Ber. d. Chem. Ges.*, t. VII, 1874, p. 352.

(4) SABATIER et SENDERENS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. IV, 1903, p. 324 et 355.

(5) PAAL et AMBERGER, *Ber. d. Chem. Ges.*, t. XXXVIII, 1905, p. 1406.

(6) WILLSTÖTTER, *Ber. d. Chem. Ges.*, t. XLI, 1908, p. 1475.

(7) S. FOKIN, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, t. XXXVIII, 1906, p. 855.

(8) VAVON, *Comptes rendus, Acad. d. Sc.*, t. CXLIX, 1909, p. 997.

Il était donc tout indiqué d'essayer de fixer de l'hydrogène sur le phénanthrène au moyen de noir de platine, d'autant plus que MM. J. Schmidt et Ernst Fischer ⁽¹⁾ obtiennent ainsi du dihydruure de phénanthrène pur de premier jet.

Préparation du noir de platine. — Le noir employé a été préparé selon les indications de M. Loew :

25^g de chlorure de platine sont dissous dans 30^{cm³} d'eau, on ajoute 35^{cm³} de formol, puis, peu à peu, et en refroidissant, 25^g d'hydroxyde de sodium dissous dans son poids d'eau. Après 12 heures, on filtre et l'on essore. On lave pour entraîner la plus grande partie des sels et l'on arrête le lavage dès que le liquide qui filtre se colore en noir foncé. Le noir essoré, encore humide, s'échauffe un peu et ne tarde pas à crépiter ⁽²⁾ par suite d'un phénomène d'oxydation. On obtient finalement une masse spongieuse qu'on peut laver aisément et qu'on dessèche sur l'acide sulfurique.

Hydrogénation par un courant d'hydrogène. — Dans une solution bouillante de 5^g de phénanthrène dans 100^{cm³} d'éther éthylique et tenant en suspension 5^g de noir de platine d'activité reconnue, on fait passer un courant d'hydrogène pur et sec. Un puissant réfrigérant à reflux condense les vapeurs d'éther; mais, quoi qu'on fasse, il s'en échappe toujours, par entraînement, une quantité fort appréciable qu'il faut remplacer de temps à autre.

Au bout de 2 jours, le courant de gaz est arrêté et la solution éthérée, séparée par filtration, est séchée, puis distillée; le résidu cristallin purifié s'est montré exclusivement formé de phénanthrène. Dans des conditions identiques, MM. J. Schmidt et Ernst Fischer ont, je le répète, obtenu du 9.10-dihydruure : lamelles blanches fusibles à 94°-95°, bouillant à 312°-314° sous 740^{mm} donnant à chaud un picrate en aiguilles jaunes rouges, fusibles à 136°-137°. Malgré de nombreux essais, je n'ai jamais pu obtenir une trace de ce composé.

⁽¹⁾ J. SCHMIDT et ERNST FISCHER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XLI, 1908, p. 4225.

⁽²⁾ Berthelot (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1377) admet, dans le noir, la présence de deux hydruures de platine, l'un décomposable par l'oxygène à la température ordinaire, l'autre n'abandonnant son hydrogène qu'à température élevée.

Hydrogénation par agitation au contact d'hydrogène. — J'ai essayé d'hydrogéner le phénanthrène, à la température ordinaire, en remplaçant le courant d'hydrogène par un contact permanent du carbure, en solution, avec un excès d'hydrogène :

Une solution de 5^g de phénanthrène dans 100^{cm³} de cyclohexane, et tenant en suspension 5^g de noir de platine d'activité certaine, est agitée dans un récipient *ad hoc*, tout en étant en contact permanent avec une atmosphère d'hydrogène.

Quelle que soit la durée de cette agitation, l'absorption d'hydrogène a toujours été nulle et le carbure retiré du cyclohexane, par distillation du dissolvant, s'est toujours montré exclusivement constitué par du phénanthrène, sans trace de produits d'hydrogénation.

Il convient d'ajouter que tous ces essais ont été répétés en utilisant chaque fois un noir de platine fraîchement et spécialement préparé.

La constance de ces résultats négatifs est remarquable ⁽¹⁾; ils sont corroborés d'ailleurs par les résultats obtenus d'autre part où le premier terme de l'hydrogénation a toujours été le tétrahydrure.

DEUXIÈME PARTIE.

HYDROGÉNATION EN PRÉSENCE DU PALLADIUM DIVISÉ.

C'est Graham ⁽²⁾ qui a découvert les propriétés absorbantes du palladium vis-à-vis de l'hydrogène. Il reconnut que ce métal pouvait en absorber des quantités considérables, variables d'ailleurs avec l'état physique, la température, la pression.

Il signala que le palladium, préalablement hydrogéné, transforme : le bichlorure de mercure en calomel, le ferricyanure en ferro-

⁽¹⁾ M. Henri LEROUX (expérience inédite) n'a également pu fixer ainsi de l'hydrogène sur la naphthaline.

⁽²⁾ GRAHAM, *Comptes rendus Acad. d. Sc.*, t. LXIII, 1866, p. 471 et t. LXVIII, 1869, p. 110.

cyanure, le chlorate en chlorure, l'anhydride arsénieux en arsenic, l'oxyde azotique en eau et ammoniaque, l'anhydride sulfureux en hydrogène sulfuré, le nitrométhane en méthylamine, la nitrobenzine en aniline, le nitrophénol en aminophénol.

Bœttger ⁽¹⁾, ayant mis en contact de l'éther éthylique et du palladium hydrogéné, reconnut que ce dernier était décomposé en ses éléments, mais que l'hydrogène était peu à peu absorbé par l'éther pour donner naissance à un composé qu'il n'a pas étudié.

En 1871, Kolbe ⁽²⁾ annonçait un travail sur les hydrogénations produites en présence de palladium et ajoutait que son élève Saytzeff avait obtenu de l'aniline en faisant passer de l'hydrogène et des vapeurs de nitrobenzine sur du palladium et réduit, par le même moyen, le chlorure de benzoyle en alcool et aldéhyde benzyliques : mais ce travail n'a jamais paru.

Jahn ⁽³⁾ dit avoir obtenu des traces d'aldéhyde formique par l'action de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène passant sur du palladium. Mes essais répétés n'ont pas confirmé cette observation d'ailleurs sommairement décrite.

Plusieurs expérimentateurs ont employé du palladium colloïdal comme agent auxiliaire d'hydrogénation :

M. Paal et ses élèves ⁽⁴⁾ ont hydrogéné : l'acide cinnamique, le cinnamate d'éthyle, l'acide fumarique, l'acide oléique, la benzaldéhyde, l'acétonylacétone, le glucose, le galactose, la nitrobenzine, le benzonitrile, le nitrile succinique, le nitrile mandélique et la benzaldoxime.

M. Skita ⁽⁵⁾ a, par le même moyen, réduit les aldéhydes et acétones α - β non saturées en fixant 2 H sur la liaison éthylénique. Il a essayé sans succès l'hydrogénation du pseudo-cumène et a réussi pour les acides non saturés et les nitriles.

M. O. Wallach ⁽⁶⁾ a également, au moyen de palladium colloïdal,

⁽¹⁾ BETTGER, *Journ. f. prak. Ch.*, t. LVII, 1869, p. 41.

⁽²⁾ KOLBE, *Journ. f. prak. Ch.*, 2^e série, t. IV, 1871, p. 418.

⁽³⁾ JAHN, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXII, 1889, p. 989.

⁽⁴⁾ PAAL, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XXXVIII, 1905, p. 1409 et suiv.

⁽⁵⁾ SKITA, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XLI, 1908, p. 2938 et t. XLII, 1909, p. 1627-1636.

⁽⁶⁾ O. WALLACH, *Nachrichten von der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, 1910, p. 517.

fixé de l'hydrogène, sur divers composés cétoniques ou alcooliques, de la série terpénique notamment : la carvone, l'eucarvone, l' α et le β -terpinéols, la thuyone, l'isothuyone, le sabinène, etc., et aussi la cyclohexènhexanone, la cyclohexylhexanone, la méthylheptènone, etc. Il y a fixation d'hydrogène sur les liaisons éthyléniques.

Avec le noir de palladium préparé par réduction du chlorure au moyen de l'hydrazine, M. Paal ⁽¹⁾ et ses élèves ont réduit l'oxyde azotique, l'acide cinnamique, le benzonitrile, la nitrobenzine et ils ajoutent que, sous cette forme, le métal s'est montré moins actif que sous la forme colloïdale. Je dois ajouter que M. Fokin ⁽²⁾ a, avec le noir à l'hydrazine, hydrogéné l'acide oléique.

Enfin, MM. Sabatier et Senderens ont échoué dans l'hydrogénation de l'oxyde de carbone en présence de palladium qui, disent-ils, « s'est montré inapte à transformer l'oxyde de carbone en méthane ». J'ajoute, ce qui est peut-être en dehors du sujet de mon mémoire et qui sera détaillé ailleurs, que j'ai obtenu la transformation totale de l'oxyde de carbone en méthane, en opérant en présence de mousse de palladium pur, à froid ou mieux à 100°.

Ainsi, en mettant à part l'hydrogénation des vapeurs de benzine en présence de palladium qu'ont réalisé MM. Lunge et Akunoff ⁽³⁾, on peut remarquer que ce sont surtout des composés éthyléniques, des nitriles ou des dérivés nitrés qui ont principalement été l'objet des tentatives, c'est-à-dire des corps faciles à hydrogéner.

M. Fokin ⁽⁵⁾ ayant indiqué que les composés cycliques ne sont généralement pas hydrogénés, même à 100°, en présence de platine ⁽⁶⁾ et que l'absorption de l'hydrogène est moins rapide encore en présence de palladium qu'en présence de platine, j'ai tenu à vérifier cette assertion dans le cas du phénanthrène : c'est l'origine de mes

⁽¹⁾ PAAL, *loc cit.*

⁽²⁾ FOKIN, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, t. XXXVIII, 1906, p. 855 et t. XXXIX, 1907, p. 607.

⁽³⁾ SABATIER et SENDERENS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. IV, 1905, p. 424.

⁽⁴⁾ LUNGE et AKUNOFF, *Zeit. anorg. Ch.*, t. XXIV, 1900, p. 191.

⁽⁵⁾ FOKIN, *Zeit. f. anorg. Ch.*, t. XXII, p. 1451-1459.

⁽⁶⁾ Mes expériences confirment ce point en ce qui concerne le phénanthrène (voir p. 18).

recherches sur les méthodes d'hydrogénation en présence de palladium.

Je vais donc exposer, en divers Chapitres, les résultats que j'ai obtenus en opérant en présence de mousse de palladium, de noir de palladium et de palladium précipité.

Mais il convient d'indiquer d'abord comment j'ai purifié le palladium employé, cette purification préalable étant essentielle, car le palladium ordinaire peut, parfois, contenir certaines impuretés, notamment des traces de cuivre, qui rendent le métal à peu près inactif comme agent auxiliaire d'hydrogénation.

Purification du palladium. — Le palladium est dissous dans l'eau régale; la solution est évaporée à sec, reprise par l'acide chlorhydrique et évaporée de nouveau à sec; ces évaporations et ces reprises sont répétées trois ou quatre fois, pour éliminer tout l'acide azotique. Le résidu, formé de chlorure palladeux impur, est dissous dans la quantité minima d'acide chlorhydrique concentré; la solution, étendue d'eau, est filtrée, puis sursaturée par de l'ammoniaque. Après 24 heures de contact et agitations répétées, la solution ammoniacale est filtrée, puis acidifiée par de l'acide chlorhydrique ajouté en léger excès. Pour ne pas trop diluer les liquides, il est convenable d'employer du gaz ammoniac et du gaz chlorhydrique au lieu des solutions aqueuses.

Il se forme un précipité jaune de chlorure de palladammonium qui est recueilli après 24 heures, lavé, essoré et séché. Il est ensuite, par calcination, converti en mousse de palladium. J'ai effectué cette calcination au four à moufle, au rouge naissant, en prolongeant la durée de la calcination.

Le palladium ainsi obtenu est d'une pureté suffisante pour être utilisé dans les expériences qui vont être décrites.

Le liquide, séparé du chlorure de palladammonium, contient encore un peu de palladium qu'on précipite, instantanément, à l'état pulvérulent, par quelques grammes d'hypophosphite de sodium. Il est utile de conserver le précipité insoluble dans l'ammoniaque : il peut contenir des métaux précieux.

CHAPITRE I.

Hydrogénation en présence de mousse de palladium.

Dans un tube de verre mince de 9^{mm} de diamètre, on introduit 15^g de mousse de palladium pur; légèrement tassée entre deux tampons d'amiante, cette mousse occupe une longueur d'environ 15^{cm}.

Le tube qui contient la mousse est entouré d'un tube plus large dans lequel peut circuler de la vapeur d'essence de térébenthine. Le dispositif est, en résumé, celui d'un petit réfrigérant en verre dont le tube intérieur contiendrait la mousse de palladium et dont le manchon réfrigérant serait transformé en manchon chauffant par les vapeurs d'essence de térébenthine. A l'essence de térébenthine, on peut substituer le liquide ou le mélange de liquides convenables pour atteindre, au moyen des vapeurs, la température requise. Les vapeurs sont condensées par un moyen approprié.

D'autre part, on remplit une petite nacelle de platine ou de porcelaine avec du phénanthrène fondu. Après solidification du carbure, la nacelle est introduite dans le tube à palladium, en avant de la mousse et en dehors du manchon chauffant. On la pousse, peu à peu, dans la zone d'action de celui-ci au moyen du tube de verre creux amenant le courant d'hydrogène.

Tout d'abord, on élimine tout l'oxygène condensé dans la mousse par un courant d'hydrogène, en opérant à froid; on chauffe ensuite la mousse à 150°-160° par la vapeur d'essence de térébenthine, puis on détermine la fusion lente et progressive du phénanthrène. On s'arrange pour que le courant gazeux n'entraîne que peu à peu et en petite quantité les vapeurs du carbure à hydrogéner. Étant donnée la faible longueur de substance active, il est absolument nécessaire d'éviter un afflux immodéré de vapeurs de phénanthrène, ce qui aurait pour conséquence de suspendre momentanément l'activité du palladium.

J'ai, comme produit d'hydrogénation, obtenu un liquide constitué par un mélange de tétrahydrure et d'octohydrure de phénanthrène, qui ont été caractérisés comme dans le cas du nickel. Il serait superflu de le répéter.

Si, par inadvertance, trop de vapeurs de phénanthrène affluent sur le palladium, on ne recueille que du phénanthrène plus ou moins souillé d'hydrures liquides. Je n'ai jamais trouvé trace de dihydrure de phénanthrène. L'excès de phénanthrène étant éliminé, on peut continuer l'hydrogénation en réglant mieux l'arrivée des vapeurs de carbure, ce qui n'a pas lieu avec le nickel dont l'activité est, dans un tel cas, abolie définitivement.

L'action hydrogénante observée avec la mousse de palladium ne saurait être rapportée à un hydrure de palladium. MM. Troost et Hautefeuille ⁽¹⁾ ont montré qu'au-dessus de 130°, il ne pouvait se faire aucune combinaison entre le palladium et l'hydrogène, à plus forte raison à 150°-160°.

Mais, comme à cette température, le palladium peut encore retenir 589^{vol} d'hydrogène, il est permis de comparer cet hydrogène, ainsi retenu dans la mousse de palladium, à de l'hydrogène comprimé, en ce qui concerne son aptitude réactionnelle.

Cette opinion, qui est également celle de M. S. Fokin ⁽²⁾, se retrouve dans presque tous les écrits des chimistes ⁽³⁾ qui se sont occupés des aptitudes réactionnelles tout à fait particulières aux gaz condensés dans les corps poreux.

CHAPITRE II.

Hydrogénation en présence de noir de palladium.

Le noir de palladium, préparé par réduction du chlorure palladeux au moyen de l'hydrazine, ne m'a donné aucun résultat comme agent auxiliaire d'hydrogénation vis-à-vis du phénanthrène. J'ai alors préparé ce noir par réduction du sel palladeux au moyen du formol.

Préparation du noir de palladium. — 7^g à 8^g de palladium en

⁽¹⁾ TROOST et HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus*, t. LXXVIII, 1874, p. 686.

⁽²⁾ S. FOKIN, *Journ. Soc. phys. ch. russe*, t. XXXVIII, 1906, p. 855-856.

⁽³⁾ Voir notamment MOROZZO, ROUPPE et NOORDEN, *Journ. de Phys.*, t. XXIII et LVIII, et *Ann. de Chim.*, t. XXXII. — Th. de SAUSSURE, puis CALVERT, *Comptes rendus*, t. LXIV, 1867, p. 1246. — DULONG et THENARD *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIV, 1823, p. 381, etc.

mousse, bien purifié, sont dissous dans 20^{cm³} d'eau régale; la solution régale est évaporée à sec et le résidu est repris par de l'acide chlorhydrique concentré; évaporations et reprises sont répétées plusieurs fois pour éliminer tout l'acide azotique.

Le dernier résidu de chlorure palladeux est mis à digérer avec 5^{cm³} d'acide chlorhydrique concentré pendant quelques heures, puis on ajoute 20^{cm³} de formol commercial. La solution est filtrée. Au liquide limpide, on ajoute peu à peu, et en refroidissant, une solution aqueuse concentrée et filtrée d'hydroxyde de sodium. La solution brunit d'abord; un précipité noir caillebotté se forme bientôt, qui, après addition d'une quantité suffisante d'alcali, devient très finement pulvérulent. On arrête à ce moment l'affusion de la liqueur alcaline et le mélange est abandonné 24 heures à lui-même. Au bout de ce temps, le noir est recueilli sur un filtre, essoré, puis lavé avec de l'eau jusqu'à ce que le liquide de lavage passe coloré subitement en noir foncé; on suspend alors le lavage. Le noir, humide, ne tarde pas à faire entendre de très légères crépitations. Ces bruits persistent pendant 30 minutes à 1 heure, quelquefois plus. Toute crépitation ayant cessé, le noir est ensuite complètement lavé; les liquides doivent passer limpides.

Le noir, dépouillé de tous les sels solubles, est séché, à froid, dans le vide, sur l'acide sulfurique.

Les liquides de lavage contiennent du palladium qu'on peut récupérer en précipitant ce métal au moyen de l'hypophosphite de sodium (voir p. 23).

Hydrogénation du phénanthrène. — 10^g de phénanthrène sont dissous dans 150^g de cyclohexane. J'ai employé ce dissolvant au lieu de l'éther éthylique qui, d'après Bœttger ⁽¹⁾, serait décomposé par le palladium hydrogéné; j'ai pris cette précaution sans rechercher l'exactitude de cette observation.

La solution phénanthrénique et 5^g de noir de palladium, fraîchement préparé, sont introduits dans un récipient mis en communication permanente avec un générateur d'hydrogène pur. Le récipient est agité aussi fréquemment que possible, à défaut d'un dispositif mécanique permettant une agitation continue. On sait, en

(1) BœTTGER, *Journ. f. prak. Chem.*, t. LVII, 1869, p. 41.

effet, que le contact permanent avec une atmosphère d'hydrogène détermine une absorption plus rapide que le passage d'un courant de gaz et que l'agitation continue de la solution favorise cette absorption.

Je me sers d'hydrogène électrolytique que je fais passer sur du cuivre chauffé au rouge sombre et que je sèche sur de la potasse caustique. Un petit compteur de bulles, contenant quelques centimètres cubes de solution de potasse ($D = 1,33$) sert à observer la marche de l'absorption; il est intercalé entre le cuivre et la potasse.

L'absorption étant devenue nulle, on sépare, par décantation, la solution du noir de palladium qu'on lave, toujours par décantation, avec du cyclohexane. Il faut prendre soin de ne pas amener du noir sec au contact de l'air sur un fragment de papier : le noir s'échaufferait à l'incandescence, ce qui pourrait déterminer l'inflammation du dissolvant ou du papier. De plus, le noir serait devenu inactif.

La solution, séparée du palladium, est distillée. Le résidu est constitué par un hydruire liquide, bouillant sous point fixe et formé exclusivement par du tétrahydruire de phénanthrène caractérisé par son picrate et son dérivé bromé ⁽¹⁾.

L'odeur du produit recueilli n'est pas aussi aromatique que celle des produits obtenus par les méthodes au sodium, au calcium, au nickel.

A aucun moment il n'a été possible d'entrevoir la formation de dihydruire. En prélevant des prises d'essais de solution et en les évaporant, on obtient des produits dont les points de fusion s'abaissent graduellement : la réaction du picrate ne permet pas de constater la disparition complète du phénanthrène avant l'apparition de tétrahydruire par suite de la formation d'un dihydruire comme stade intermédiaire.

Cette hydrogénation du phénanthrène au moyen de noir de palladium ne laisse pas que d'être intéressante. C'est le premier exemple connu d'hydrogénation, dans ces conditions, d'un carbure aussi condensé. Cela est d'autant plus remarquable que, d'après M. S. Fokin ⁽²⁾, l'absorption de l'hydrogène au moyen du palladium

⁽¹⁾ Voir p. 40.

⁽²⁾ S. FOKIN, *Zeit. f. ang. Ch.*, t. XXII, p. 1451-1459.

est bien moins rapide qu'avec le platine par suite, selon lui, de la stabilité plus grande de l'hydrure (?). Il n'est pas inutile d'ajouter, toujours d'après M. Fokin, que les composés cycliques ne paraissent pas susceptibles d'hydrogénation en présence de platine, même à 100°; c'est le cas pour le phénanthrène.

L'hydrogénation de la phénanthrène-quinone dans les mêmes conditions donne lieu à la production d'eau et à plusieurs dérivés complexes qui n'ont pu être caractérisés. En tous cas, il n'y a pas de dihydrure de phénanthrène.

La très faible solubilité de la phénanthrène-quinone dans les dissolvants utilisables est, ici, un obstacle. Mais cette application, à la phénanthrène-quinone, de l'hydrogénation au moyen du noir de palladium, sera reprise ultérieurement.

CHAPITRE III.

Hydrogénation en présence de palladium précipité.

Pour transformer les iodures et les bromures dérivés des alcools cycliques en carbures correspondants, M. N. Zélinisky ⁽¹⁾ emploie du zinc palladié qu'il attaque par de l'acide chlorhydrique. Ceci est traduit, dans divers ouvrages, par cette phrase condensée : « Le couple zinc-palladium, obtenu en réduisant le chlorure palladeux acidulé par l'acide chlorhydrique, est un réducteur puissant. » Cette phrase, appliquée aux seuls cas démontrés par M. Zélinisky, est généralisée à tort, puisque la réduction des bromures et des iodures alcooliques s'obtient très bien par le zinc et le gaz chlorhydrique agissant sur solution alcoolique ⁽²⁾.

Je dois signaler que M. S. Fokin ⁽³⁾ a transformé l'acide oléique en acide stéarique, par fixation de H² sur une liaison éthylénique, au moyen de zinc et d'acide sulfurique agissant sur la solution alcoolique en présence de palladium, de platine, de nickel — obtenu par réduction de l'oxyde, à 360° — ainsi que de magnésium et d'acide sulfu-

⁽¹⁾ N. ZELINSKY, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, t. XXX, 1898, p. 340; *Berichte d. ch. Ges.*, t. XXXI, 1898, p. 3203-3223.

⁽²⁾ LACHOWIEZ, *Berichte d. ch. Ges.*, t. XVII, p. 1162.

⁽³⁾ S. FOKIN, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, t. XXXIV, 1906, p. 419-447.

rique ou d'acide chlorhydrique agissant en présence de nickel ou de cobalt provenant de la réduction de leurs oxydes. La même fixation d'hydrogène a été réalisée par M. S. Fokin pour l'alcool allylique, les acides fumarique, cinnamique, crotonique et angélique, c'est-à-dire sur des composés éthyléniques.

Voici comment opère M. Zélinisky :

On dégraisse de la tournure de zinc au moyen de l'alcool, on la décape par l'acide sulfurique étendu et on lave. On verse ensuite, sur le zinc immergé dans l'eau, une solution aqueuse de chlorure de palladium à 1 ou 2 pour 100, légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique. Le zinc se recouvre d'une couche noire et adhérente de palladium; on lave à l'alcool et l'on sèche.

Pour effectuer la réduction, on place le zinc palladié dans un ballon et on le recouvre complètement d'alcool absolu; on y laisse alors tomber, goutte à goutte, au moyen d'un entonnoir à brome, de l'acide chlorhydrique saturé à 0°. Au début, l'hydrogène est complètement absorbé par le palladium; lorsqu'il commence à se dégager, on adapte l'appareil à un réfrigérant à reflux et l'on y laisse tomber alternativement de petites quantités de l'iodure ou du bromure alcoolique à réduire et de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée.

C'est ainsi que M. Zélinisky a obtenu le méthylpentaméthylène, le diméthylpentaméthylène, l'hexaméthylène, le méthylhexaméthylène, le diméthylhexaméthylène, le triméthylhexaméthylène, en enlevant l'halogène au bromure ou à l'iodure alcoolique correspondant.

J'ai vainement tenté d'hydrogéner le phénanthrène en suivant la technique de M. Zélinisky.

Mais j'ai pensé qu'en effectuant la dissolution du zinc par l'acide chlorhydrique, en présence d'une certaine quantité de palladium précipité, il serait possible de réaliser l'hydrogénation de ce carbure.

J'ai obtenu le tétrahydrure de phénanthrène dans les conditions suivantes :

Sur 100^g de zinc en grenaille, placés dans un ballon de 1^l, contenant une dissolution, au besoin tiédie, de 10^g de phénanthrène dans 250^g d'alcool à 95°, on verse, peu à peu, une solution de chlorure palladeux, dans l'acide chlorhydrique concentré ($D = 1,17$), corres-

pendant à 5s ou 10s de palladium⁽¹⁾; puis on laisse tomber, goutte à goutte, au moyen d'une ampoule à brome, de l'acide chlorhydrique ($D = 1,17$). Il est toutefois préférable de faire arriver bulle à bulle, au sein de la solution, un courant de gaz chlorhydrique.

On agite fréquemment le mélange durant l'attaque du zinc; on peut diminuer notablement l'entraînement de l'alcool (ou de l'éther) au moyen d'un puissant réfrigérant à reflux.

La dissolution du zinc obtenue, la liqueur est décantée et le précipité de palladium est lavé, par décantation, avec de l'alcool additionné d'acide chlorhydrique; puis les liquides alcooliques sont précipités par addition d'eau.

Le tétrahydrure précipité demeure en suspension dans le liquide en fines gouttelettes huileuses. Il est extrait par l'éther éthylique. Si, lors de la précipitation par l'eau, il s'est formé de l'oxychlorure de zinc, on peut filtrer: l'oxychlorure retiendra tout le tétrahydrure. Dans ce dernier cas, on lave et l'on essore le précipité, puis on dissout l'oxychlorure dans l'acide chlorhydrique dilué et l'on enlève l'hydrure liquide par l'éther.

La solution éthérée est distillée, après dessiccation.

Le résidu constitue du tétrahydrure pur, bouillant à 310° sous 760^{mm} , formant un picrate fusible à 106° et un dérivé bromé fusible à $148^{\circ},5$.

En employant des quantités variables de zinc, je n'ai pu obtenir ni dihydrure, ni octohydrure de phénanthrène: j'ai toujours obtenu du tétrahydrure; celui-ci n'était formé qu'en petite quantité dans le cas où peu de zinc était employé.

Il est évident qu'au zinc il est possible de substituer d'autres métaux, comme par exemple le magnésium, l'aluminium; il y a précipitation de palladium et dégagement d'hydrogène apte à se fixer sur le phénanthrène.

On pourrait rapporter l'action hydrogénante à un hydrure de palladium intermédiairement formé. MM. Ramsay et Shields⁽²⁾ ont, en effet, indiqué que le noir de palladium hydrogéné contiendrait

⁽¹⁾ On peut employer une solution éthérée, le chlorure de zinc formé est soluble dans l'éther éthylique.

⁽²⁾ RAMSAY et SHIELDS, *Chem. News*, t. XLXVI, p. 317-319.

un hydrure Pd^3H^2 ; mais, d'après MM. Roozeboom et Hoitsema ⁽¹⁾, le palladium et l'hydrogène ne forment aucune combinaison.

Il est néanmoins intéressant de constater l'hydrogénation d'un carbure comme le phénanthrène d'après la technique que je donne et qui est vraisemblablement applicable dans beaucoup d'autres cas.

CHAPITRE IV.

Hydrogénation au moyen du palladium précipité et de l'hypophosphite de sodium.

Graham ⁽²⁾ a indiqué qu'en traitant une solution de sulfate palladeux dans l'acide sulfurique par de l'hyposulfite ⁽³⁾ de sodium, il se précipite une poudre noire qui se décompose bientôt à 0° en dégageant une quantité considérable de gaz hydrogène.

Le résidu final est du palladium pur ayant l'aspect noir amorphe habituel, sans aucune trace de cristallisation.

« Il est singulier, ajoute Graham, que ce précipité de palladium ne contienne pas d'hydrogène occlus même après avoir été chauffé et exposé à une atmosphère d'hydrogène à la manière ordinaire. Le noir de palladium ainsi préparé n'absorbe aucune quantité appréciable de ce gaz. »

A ce propos, Wurtz ⁽⁴⁾ rappela qu'il avait jadis tenté d'appliquer à la précipitation d'un hydrure de palladium le procédé qui lui avait permis de préparer l'hydrure de cuivre au moyen du sulfate de cuivre et de l'acide hypophosphoreux :

« Lorsqu'on ajoute, dit-il, un excès de cet acide à la solution d'un sel palladique, la liqueur se trouble au bout de quelques instants et laisse déposer un précipité brun tellement divisé qu'il passe à travers un filtre; presque immédiatement et à 0° , il se manifeste un dégagement d'hydrogène qui devient très actif si l'on chauffe. Quand ce dégagement a cessé, la liqueur s'est éclaircie et le précipité est devenu noir floconneux : c'est du palladium. On doit tirer de ces

⁽¹⁾ ROOZEBOOM et HOITSEMA, *Zeit. phys. Ch.*, t. XVII, 1895, p. 1.

⁽²⁾ GRAHAM, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. XIV, 1869, p. 322.

⁽³⁾ C'est évidemment *hypophosphite* qu'il faut lire, au lieu de *hyposulfite* écrit dans le Mémoire.

⁽⁴⁾ WURTZ, *Comptes rendus*, t. LXVIII, 1869, p. III.

faits cette conclusion que le palladium pulvérulent et amorphe qui est précipité par l'acide hypophosphoreux est incapable de retenir l'hydrogène. »

Beaucoup plus tard, M. Engel ⁽¹⁾ a montré que ce précipité, lorsque l'hydrogène a cessé de se dégager, se présente sous la forme d'une masse spongieuse, facile à laver, qu'il renferme encore, contrairement à l'opinion de Graham et de Wurtz, des doses notables d'hydrogène et qu'il pouvait exercer une action de présence curieuse : remis en présence d'acide hypophosphoreux, il donne, en effet, un nouveau dégagement d'hydrogène jusqu'à ce que toute trace d'acide hypophosphoreux ait disparu du liquide. M. Engel ajoute que le palladium, précipité par l'acide *hypophosphoreux* de la solution de son chlorure, a la propriété d'oxyder une quantité illimitée d'*hypophosphite de baryum* en le transformant en phosphite avec dégagement d'hydrogène. Enfin, M. A. Bach ⁽²⁾ a constaté que l'activité du palladium s'arrêtait au bout d'un certain temps et que certains corps entravaient la réaction.

J'ai observé que la précipitation du palladium de la solution de son chlorure peut être obtenue au moyen de l'*hypophosphite de sodium* et qu'on peut opérer à froid, *en milieu acide, neutre ou alcalin*. Le palladium ainsi précipité peut, à froid, oxyder une quantité illimitée d'*hypophosphite de sodium* et l'hydrogène dégagé est apte à produire diverses réductions.

Précipitation du palladium. — Une solution chlorhydrique de chlorure palladeux pur, correspondant à 5% de palladium, est neutralisée par le carbonate de sodium; un excès de sel alcalin ne gêne pas. On ajoute alors, goutte à goutte, et en refroidissant, une solution aqueuse saturée d'*hypophosphite de sodium*; il se forme instantanément un précipité spongieux noir, avec un dégagement tumultueux d'hydrogène; le précipité est lavé, par décantation, avec de l'eau contenant quelques gouttes de la solution d'*hypophosphite de sodium*.

Ce palladium précipité est éminemment apte à décomposer

⁽¹⁾ ENGEL, *Comptes rendus*, t. CX, 1890, p. 786.

⁽²⁾ A. BACH, *Berichte d. ch. Ges.*, t. XLII, 1909, p. 4463-4470.

l'eau en présence d'hypophosphite de sodium : il se forme du phosphite acide de sodium et il se dégage de l'hydrogène propre aux réductions.

Si la réduction peut être faite en milieu acide, il suffit d'entretenir le dégagement d'hydrogène par des additions d'hypophosphite de sodium. Si la réduction doit être effectuée en milieu neutre, on ajoute une solution aqueuse contenant une demi-molécule de carbonate de sodium pour une molécule d'hypophosphite. Enfin, si la réduction exige un milieu alcalin, on ajoute un excès de carbonate de sodium.

Les réductions peuvent être faites en milieu alcoolique. Dans ce cas, si, au cours de la réduction, il se formait deux couches : une couche inférieure saline aqueuse, dense, et une couche alcoolique, il suffirait d'ajouter de l'eau pour les faire disparaître ou bien on pourrait décanter et séparer au moyen d'un entonnoir la couche saline aqueuse dense.

Hydrogénation du phénanthrène. — Sur le palladium préparé, on verse une solution chaude de 5^g de phénanthrène dans 500^{cm}³ d'alcool à 60°; le liquide est porté à l'ébullition; les vapeurs d'alcool sont condensées par un réfrigérant disposé à reflux. On ajoute, progressivement et très lentement, 100^g à 150^g d'hypophosphite de sodium en solution aqueuse concentrée. La liqueur refroidie est décantée pour la séparer du palladium qui est, par décantation, lavé avec de l'alcool. Le liquide alcoolique est précipité par l'eau. Le précipité contient généralement du phénanthrène retenant l'hydrure liquide. On filtre et l'on essore le précipité recueilli; on en peut extraire l'huile qui l'imprègne en le pressant fortement entre des doubles de papier filtre ou en faisant cristalliser dans l'alcool à 70°. Le papier ou les eaux mères alcooliques retiennent l'hydrure liquide qu'on extrait par les moyens déjà indiqués.

L'hydrure liquide donne un picrate fusible à 106° et un dérivé bromé fusible à 148°,5 : c'est du tétrahydure. Les rendements varient de 25 à 40 pour 100; le reste est du phénanthrène non transformé.

A aucun moment, je n'ai réussi à séparer une trace de dihydure de phénanthrène.

Par la même technique, j'ai réussi à hydrogéner complètement

divers dérivés nitrés ou dinitrés, en les transformant en amines. Il me paraît vraisemblable que d'autres composés pourront être réduits au moyen du palladium et de l'hypophosphite de sodium, à froid ou à chaud, en solution aqueuse ou en solution alcoolique. Le développement ultérieur de ce point sera intéressant.

Il est tout à fait remarquable qu'il ait pu être ainsi fixé de l'hydrogène sur un carbure comme le phénanthrène.

Ces diverses méthodes d'hydrogénation au moyen du palladium que je viens de faire connaître et que j'ai appliquées au phénanthrène sont certainement susceptibles de généralisation, puisque chacune peut répondre à un besoin technique particulier :

a. *Mousse de palladium*. — Si les vapeurs du corps à hydrogéner ne s'altèrent pas à la température d'hydrogénation.

b. *Noir de palladium*. — Pour les corps dont les vapeurs sont altérables ou qui se décomposent sous l'action de la chaleur.

c. *Palladium précipité*. — Suivant qu'on doit opérer en solution aqueuse ou alcoolique, neutre, acide ou alcaline.

CHAPITRE V.

Hydrogénation électrolytique avec cathode de palladium spongieux.

Les réductions électrolytiques de divers composés organiques ont, depuis longtemps, été étudiées par de nombreux chimistes. Mais je ne crois pas qu'on ait, jusqu'ici, essayé d'hydrogéner un carbure polyacétylénique, comme le phénanthrène, au moyen de l'hydrogène dégagé d'une cathode constituée par du palladium spongieux.

M. S. Fokin ⁽¹⁾, après avoir indiqué que la réduction électrolytique de l'acide oléique peut être obtenue avec une cathode recouverte de nickel, de palladium, de platine, de cobalt ou de cuivre, mentionne bien que la réduction électrolytique paraît pouvoir s'employer pour les composés cycliques non saturés (terpènes, carbures aromatiques), pour les dérivés nitrés, les aldéhydes, les acétones, etc.

(¹) S. FOKIN, *Journ. Soc. phys. ch. russe*, t. XXXVIII, 1906, p. 419-447.

mais il s'est limité, dans sa démonstration, au cas des composés éthyléniques suivants : alcool allylique, acides fumarique, cinnamique, crotonique et angélique; encore les données expérimentales sont-elles des plus vagues.

J'ai hydrogéné le phénanthrène en opérant dans les conditions suivantes :

Préparation de la cathode. — La cathode destinée à recevoir le dépôt de palladium est formée par un cylindre en toile de platine iridié, dépoli au jet de sable. L'anode, constituée par un gros fil de platine entoure la cathode en prenant la forme de spirale à l'intérieur et de cage à l'extérieur.

Les électrodes sont immergées dans une solution sulfurique de sulfate de palladium (d'une concentration de 1^g,5 de palladium pour 100) contenue dans un verre de Bohême.

L'électrolyse est déterminée par un courant de 8 ampères sous 4 volts. On obtient sur la cathode un dépôt assez fragile de palladium spongieux, mais cependant suffisamment adhérent pour les manipulations ultérieures.

On arrête l'électrolyse quand on juge la cathode suffisamment chargée en palladium, puis on lave par diffusion dans l'eau distillée et l'on conserve la cathode, ainsi préparée, immergée dans l'eau.

Electrolyse du phénanthrène. — Dans un vase de Bohême de diamètre convenable, on introduit un vase poreux de pile qui constitue la cellule cathodique. L'anode est ici formée par une lame de plomb entourant le vase poreux et le liquide anodique est de l'acide sulfurique à 20 pour 100.

Dans la cellule cathodique on verse la solution suivante :

Alcool.....	140 ^{cm³}
Eau	19 ^{cm³}
Acide sulfurique	7 ^{cm³}
Phénanthrène.....	2 ^g ,5

puis on plonge la cathode recouverte de palladium spongieux, et l'on électrolyse avec un courant de 10 ampères environ sous 8 volts. L'hydrogène cathodique brasse le liquide du vase poreux qui s'échauffe d'ailleurs notablement. On peut condenser les vapeurs

d'alcool par un dispositif approprié et ajouter, de temps à autre, quelques centimètres cubes d'alcool tenant du carbure en dissolution.

Le liquide cathodique, précipité par l'eau, est extrait par l'éther; la solution étherée est desséchée, puis distillée.

Le résidu de la distillation constitue un hydrure liquide bouillant à 310° , formant un picrate fusible à 106° et un dérivé bromé fusible à 148° , 5 : c'est du tétrahydure de phénanthrène.

La réduction du phénanthrène est assez rapide. En quelques heures, on peut facilement en hydrogéner une dizaine de grammes.

C'est là le premier exemple d'hydrogénation électrolytique d'un carbure de la série polyacétylénique.

TROISIÈME PARTIE.

Ayant préparé, au cours des recherches exposées dans les deux premières Parties de ce travail, une certaine quantité de tétrahydure et d'octohydure de phénanthrène, j'ai recherché si ces composés se prêtaient à des transformations faciles : glycols, cétones, etc. Je n'ai obtenu aucun résultat. J'ai seulement pu reconnaître que, par oxydation, même faible, ils donnaient de l'acide *o*.phtalique, sans phénanthrène-quinone, qu'ils absorbaient le brome, et ne fixaient pas l'acide hypoiodéux.

Ces recherches n'étant pas le but de ce travail, je les exposerai sommairement; mais avant, je dois indiquer les propriétés attribuées au dihydure de phénanthrène par les auteurs qui ont réussi à l'obtenir par des méthodes dont je n'ai pas retrouvé les résultats, malgré des essais multipliés.

CHAPITRE I.

Dihydrure de phénanthrène.

Hayduck ⁽¹⁾ fit connaître, en 1873, ses tentatives d'hydrogénation du phénanthrène au moyen de l'amalgame de sodium et de l'alcool absolu en vue d'obtenir le dihydrure. Il n'y parvint pas.

Plus tard, M. Barbier ⁽²⁾ observa, dans les mêmes conditions, la formation d'une petite quantité d'un produit plus soluble que le phénanthrène, mais dont la description ne put être faite, la quantité obtenue étant trop faible.

En hydrogénant 20^g de phénanthrène au moyen de 8^g de sodium et de 150^g d'alcool amylique, MM. J. Schmidt et R. Metzger ⁽³⁾ auraient recueilli 7^g,2 de 9.10-dihydrure, séparé d'une solution amylique retenant 11^g de tétrahydrure.

En hydrogénant le phénanthrène par la méthode de MM. Sabatier et Senderens, MM. J. Schmidt et R. Metzger ⁽⁴⁾ ont obtenu les résultats résumés dans le Tableau suivant :

	Quantité de phénanthrène employée.	Température de l'hydrogénation.	Produit obtenu.	Rendement en grammes.
1.....	10	150 ^o	Mélange de phénanthrène et de dihydrure.	10
2.....	20	200	Dihydrure.	20
3.....	10	250	Mélange de dihy-	10
4.....	10	300	drure et de	
5.....	10	350	phénanthrène.	

D'autre part, MM. Padoa et Fabris ⁽⁵⁾ ont eu, par la même méthode, des résultats un peu différents : car, à 200^o, ils obtiennent un mélange de tétrahydrure et de dihydrure.

⁽¹⁾ HAYDUCK, *Ann. d. Chem.*, t. CLXVII, 1873, p. 177.

⁽²⁾ BARBIER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. VII, 1876, p. 534.

⁽³⁾ J. SCHMIDT et R. METZGER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XL, 1907, p. 4242.

⁽⁴⁾ J. SCHMIDT et R. METZGER, *Ber.*, t. XL, 1907, p. 4240.

⁽⁵⁾ PADOA et FABRIS, *Gazz. chem. ital.*, 1909, p. 333.

Enfin, MM. J. Schmidt et Ernst Fischer ⁽¹⁾, appliquant, au phénanthrène, la méthode d'hydrogénation de M. Wilstøtter, au noir de platine, ont préparé le 9.10-dihydrure.

Ainsi que je l'ai longuement expliqué dans la première Partie de ce travail, je n'ai pas retrouvé les résultats de M. Schmidt et de ses élèves, ni ceux de MM. Padoa et Fabris.

Il est au moins singulier qu'en aucun cas : ni par le sodium, ni par le calcium, ni par le nickel, ni par le platine, ni par le palladium, je n'aie retiré trace de ce composé.

Cette constance dans mes échecs est remarquable.

Je ne voudrais pas induire de là que le dihydrure de phénanthrène n'existe pas. Toutefois, il est utile, avant d'examiner les propriétés attribuées au dihydrure, de rappeler combien il est difficile de purifier le phénanthrène et d'en éliminer tout le fluorène (ce dernier donnant un picrate — difficile à former, il est vrai — fusible à 81°), et combien les entraînements de produits sont fréquents et faciles dans cette série.

Le dihydrure, disent MM. Schmidt et ses élèves, présente des propriétés analogues à celles du phénanthrène : il cristallise, comme ce dernier, en écailles blanches et fond à 94°-95°, c'est-à-dire seulement 4° plus bas que le phénanthrène.

On distingue ces deux composés au moyen de l'acide picrique : tandis que le phénanthrène forme, à froid, du picrate de phénanthrène, jaune, fusible à 142°-143°, la solution alcoolique du dihydrure ne fournit pas de picrate, même après une semaine de contact avec la solution alcoolique d'acide picrique. Il faut chauffer le mélange des solutions, la couleur passe alors du jaune au rouge, et, par refroidissement, le picrate de dihydrure se forme. Une recristallisation le purifie complètement. Point de fusion 135°-137°.

On pourrait se demander si le produit fondant à 94°-95° était suffisamment purifié, car les auteurs mentionnent : « le produit brut a été soumis à des cristallisations successives dans l'alcool éthylique jusqu'à ce que le point de fusion reste constant. Le produit ainsi obtenu est pur comme le prouve l'analyse suivante, etc. ».

(1) J. SCHMIDT et ERNST FISCHER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XLI, 1908, p. 4225.

L'analyse élémentaire est absolument impuissante à fournir cette preuve : les chiffres donnés pour la composition centésimale du produit pur sont trop voisins de ceux des produits pouvant constituer des impuretés ou des mélanges pour qu'ils puissent servir de criterium.

Voici les chiffres des analyses de M. Schmidt et de M. Ipatiew :

	Calculé.	M. Schmidt.	M. Ipatiew.
C (pour 100).....	93,29	93,02	93,75
H (pour 100).....	6,71	6,40	6,46

Le produit de M. Ipatiew a été retiré par dépôt de son mélange avec un hydrure liquide formé par hydrogénation du phénanthrène, sous pression de 100^{atm}, à 320°.

MM. Schmidt et Metzger indiquent ensuite que le dihydrure, oxydé, donne de la phénanthrène-quinone en quantité théorique, et ne fixe pas de brome, en solution étherée.

CHAPITRE II.

Tétrahydrure de phénanthrène.

M. Græbe ⁽¹⁾, le premier, obtint un tétrahydrure de phénanthrène par hydrogénation du carbure au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore. MM. E. Bamberger et Lodter ⁽²⁾ préparèrent, plus tard, un tétrahydrure par hydrogénation au moyen du sodium et de l'alcool amylique.

Comme l'hydrure de M. Græbe ne donne pas de combinaison avec l'acide picrique alors que l'hydrure de MM. Bamberger et Lodter en donne une, on les distingue habituellement en α -tétrahydrure et β -tétrahydrure, la désignation α s'appliquant au dernier cas.

J'ai remarqué, au cours de mes diverses hydrogénations du phénanthrène, que le tétrahydrure obtenu donnait immédiatement, en

⁽¹⁾ GRÆBE, *Ann. d. Chem.*, t. CLXVII, 1873, p. 153-155, et *Berichte d. chem. Ges.*, t. VIII, 1875, p. 1055-1056.

⁽²⁾ BAMBERGER et LODTER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XX, 1887, p. 3076.

suivant la technique qui sera indiquée plus loin, une combinaison picrique s'il n'était pas mélangé d'octohydrure, sinon un fractionnement préalable du mélange était nécessaire pour l'obtenir.

Or, dans les travaux faits ultérieurement avec de l'acide iodhydrique ⁽¹⁾, il n'apparaît pas que ce point ait été envisagé ⁽²⁾; on se borne à mentionner que le liquide (brut) ne donne pas de picrate.

Purification du tétrahydrure. — Le tétrahydrure que j'ai obtenu par les divers procédés indiqués dans les deux premières Parties de ce travail, a été purifié en passant par sa combinaison picrique :

On chauffe longtemps, à l'ébullition, volumes égaux d'une solution alcoolique saturée d'acide picrique et d'une solution alcoolique saturée de tétrahydrure brut ou provenant du fractionnement d'un mélange. Par refroidissement, ou, parfois seulement, au bout de quelques jours, il se forme des aiguilles rouges de picrate de tétrahydrure. Si la cristallisation tarde, c'est que les solutions n'étaient pas bien saturées ou qu'on n'a pas chauffé un temps suffisant. On recueille les cristaux, qu'on essore et qu'on lave ensuite avec un peu de la solution alcoolique saturée d'acide picrique. Les liquides filtrés, concentrés par distillation, peuvent, après avoir été sursaturés d'acide picrique, donner encore une cristallisation de picrate. On s'arrête dans cette voie dès que l'acide picrique commence à cristalliser. Le picrate, qui doit fondre à 106° exactement (au bloc de M. Maquenne, température ascendante), est décomposé par de l'eau ammoniacale chaude et l'hydrure liquide est séparé, lavé à l'eau ammoniacale, à l'eau légèrement sulfurique, puis à l'eau distillée. Il est séché sur de la potasse caustique, puis distillé.

Propriétés. — Le tétrahydrure de phénanthrène constitue un liquide incolore, quand il vient d'être distillé dans le vide, mais brunissant assez rapidement sous l'action de l'air et de la lumière. Il cristallise dans un mélange réfrigérant et fond ensuite à — 3°; il bout à 310° (thermomètre dans la vapeur) sous 760^{mm} et à 165°-167° sous 13^m.

La densité, à 0°, est 1,053 et, à 15°, 1,043. L'indice de réfrac-

(1) J. SCHMIDT et R. METZGER, *Loc. cit.*

(2) Il est vrai que les mélanges étaient de 9° à 15° au plus.

Auteurs.	Nature de l'hydrate.	P. E.	P. E.	P. F.	Densité.	n_D
Græbe ⁽¹⁾	β tétra					
»	β tétra	310°		0°	1,067 à 10°, 2	
Bamberger et Lodter ⁽²⁾ ..	α tétra	300°-304° (c.) s/723 ^{mm}				
G. Pellini ⁽³⁾	α tétra	302°-302°, 5 (c.)	147° (n. c.) s/18 ^{mm}		1,02887 à 16°, 8 1,02934 à 12°, 3	1,57909 à 16°, 8 1,58112 à 12°, 3
»	»	»	»	-3°-4°.	1,085 à 20°	1,5820 à 20°
J. Schmidt et Metzger ⁽⁴⁾ ..	β tétra	302°-303° s/737 ^{mm}		»	1,080 à 20°	1,5820 à 20°
»	α tétra	307° s/737 ^{mm}		»		
Breteau.....	α tétra	310° (c.) s/760 ^{mm}	165°-167° s/13 ^{mm}	-3°	1,053 à 0°	»
»	»	»	»	»	1,043 à 15°	1,580 à 15°

⁽¹⁾ GRÆBE, *Loc. cit.*

⁽²⁾ BAMBERGER ET LODTER, *Loc. cit.*

⁽³⁾ G. PELLINI, *Gazz. ch. ital.*, t. XXXI, p. 7.

⁽⁴⁾ J. SCHMIDT ET METZGER, *Loc. cit.*

tion $[n]$ est, à 15°, 1,580. La réfraction moléculaire est 58,71 (le calcul donne pour $C^{14}H^{14}$: 58,18).

Il me paraît utile de réunir, en un Tableau, les diverses constantes physiques attribuées par les auteurs au tétrahydure de phénanthrène.

Le tétrahydure de phénanthrène est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, dans l'éther éthylique, l'acide acétique, le chloroforme et la benzine. Il se dissout peu à peu dans l'acide sulfurique concentré, à froid, plus rapidement à chaud; il fixe le brome en donnant un dérivé dibromé; il se combine à l'acide picrique; il n'absorbe pas l'acide hypoiodeux naissant et ne s'hydrate pas par les méthodes usuelles. Par oxydation, il ne donne pas naissance à de la phénanthrène-quinone.

Composition. — Le tétrahydure purifié a été analysé par la méthode électrothermique que j'ai fait connaître en collaboration avec M. Henri Leroux (1).

J'ai obtenu les résultats suivants :

Substance = 0 ^g , 1815;	CO ² = 0 ^g , 6142;	H ² O = 0 ^g , 1261;
» = 0 ^g , 1872;	CO ² = 0 ^g , 6332;	H ² O = 0 ^g , 1310;

Soit, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁴ .
	I.	D.	
C.....	92,29	92,25	92,31
H.....	7,72	7,78	7,69

DÉRIVÉ DIBROMÉ. — A une solution de 10^g de tétrahydure de phénanthrène dans 50^{cm}³ à 60^{cm}³ d'acide acétique cristallisable, on ajoute, peu à peu, en refroidissant, 30^g de brome. Il se dégage des vapeurs d'acide bromhydrique et un magma cristallin se dépose. Le brome doit se trouver en excès.

Après quelques heures de repos, le magma cristallin est essoré, puis broyé, à plusieurs reprises, avec de petites quantités d'alcool contenant un peu d'acide sulfureux. On essore à chaque fois;

(1) P. BRETEAU et H. LEROUX, *Comptes rendus*, t. CXLV, 1907, p. 524; *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. III, 1908, p. 15.

quand la masse est devenue complètement blanche, on lave à l'alcool, puis à l'éther éthylique; enfin on purifie par deux ou trois cristallisations dans l'alcool bouillant. Ce composé est soluble dans l'alcool chaud, mais presque insoluble à froid. Il constitue de fines aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, l'éther éthylique et l'acide acétique froids, très solubles dans le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone. On peut obtenir de beaux cristaux en laissant refroidir lentement une solution de ce composé dans l'alcool additionné d'environ $\frac{1}{10}$ de chloroforme.

Comme ce composé m'a, au cours de mes recherches, servi à caractériser le tétrahydure de phénanthrène (car l'octohydure ne donne, dans les mêmes conditions, que des dérivés bromés liquides, instables), j'ai déterminé avec soin son point de fusion. J'ai obtenu :

Au bloc de M. Maquenne :

En température ascendante.....	144,5 ⁰
En température descendante (1).....	150

Sur bain de mercure (température corrigée) :

En température ascendante.....	148,7
En température descendante.....	150

En tube capillaire (température corrigée)..... 148,6

Composition. — L'analyse élémentaire, effectuée par ma méthode électrothermique avec le dispositif approprié pour le dosage simultané du brome, du carbone et de l'hydrogène, a donné les résultats suivants :

Substance.....	g
CO ²	0,3242
H ² O.....	0,5884
Br.....	0,1103
	0,1521

Soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ¹² Br ² .
C.....	49,50	49,41
H.....	3,78	3,53
Br.....	46,92	47,06

(1) Point où le corps cesse de fondre, point de fusion instantanée.

J'ai essayé d'enlever du brome à ce composé par l'acétate d'argent en milieu acétique ou par la potasse en milieu alcoolique, les résultats ont été négatifs.

PICRATE DE TÉTRAHYDRURE DE PHÉNANTHRÈNE. — A 50° d'une solution alcoolique saturée d'acide picrique, on ajoute 5° de tétrahydrure de phénanthrène; on chauffe, pendant quelques minutes, à l'ébullition, en condensant les vapeurs au moyen d'un réfrigérant disposé à reflux; puis le liquide est abandonné au refroidissement.

Il se forme, parfois immédiatement, le plus souvent au bout de quelques heures, de longues aiguilles rouge orangé; on les recueille et on les essore fortement. Il est prudent de ne les pas laver à l'alcool qui dissocie toujours un peu ces sortes de combinaisons, il est préférable de les soumettre à une forte pression pour extraire, au moyen de papier à filtrer, le liquide qui imprègne les cristaux. Le picrate de tétrahydrure de phénanthrène fond à 106°; il est plus ou moins dissocié par l'alcool et totalement décomposé par l'eau ammoniacale.

Composition. — L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance : 0 ^g ,2596; N = 23 ^{cm} ³ ,4 (à 15° sous 75 ^{cm})		
		Calculé pour
	Trouvé.	C ¹⁴ H ¹⁴ C ⁶ H ³ N ³ O ⁷ .
N.....	10,32	10,24

OXYDATION DU TÉTRAHYDRURE. — L'oxydation du tétrahydrure de phénanthrène, au moyen de l'acide chromique agissant sur la solution acétique, ne conduit pas à la phénanthrène-quinone; l'oxydation est plus profonde.

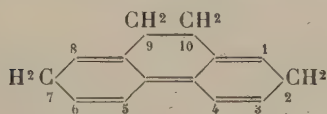
En suivant les techniques d'oxydation connues : permanganate en solution acétonique, permanganate en solution aqueuse, acide chromique en solution acétique, bichromate de potassium en solution sulfurique, acide azotique, etc., on oxyde profondément le tétrahydrure de phénanthrène qui, sans production de phénanthrène-quinone, se trouve complètement transformé en acide orthophtalique.

Ce dernier est extrait par de l'eau alcaline soit du bioxyde de manganèse formé au cours de la réaction, soit des sels chromeux précipités, etc.

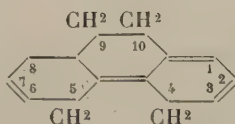
La liqueur alcaline, neutralisée par l'acide acétique, est précipitée par l'acétate basique de plomb. Le précipité plombique est, après lavage, mis en suspension dans l'alcool chaud et décomposé par l'hydrogène sulfuré. La solution alcoolique, filtrée, est distillée et le résidu est purifié par cristallisation dans la benzine additionnée d'un peu d'alcool absolu. Le produit purifié a été caractérisé comme acide *o*.phtalique par transformation en fluorescéine du produit déshydraté.

Je n'ai pas isolé d'autre produit d'oxydation intermédiaire. L'emploi de l'acétate mercurique en solution acétique, celui de l'iode et de l'oxyde mercurique ou bien encore du sulfate mercurique en solution sulfurique diluée paraissent donner des traces de composés autres que l'acide *o*.phtalique; mais je n'ai pas réussi à les isoler de l'excès d'hydrure non transformé, pour pouvoir les caractériser.

FORMULE. — MM. J. Schmidt et R. Metzger ⁽¹⁾ représentent l' α et le β tétrahydrures par les formules I et II :



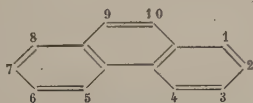
I.



II.

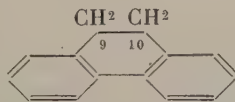
Ils posent, en principe, que tous les dérivés hydrogénés passent d'abord par le stade 9.10-dihydrophénanthrène et que, par conséquent, ils contiennent certainement deux atomes d'hydrogène l'un en 9 et l'autre en 10. Ceci n'est rien moins que prouvé.

La formule IV qu'ils attribuent au dihydrure de phénanthrène (?) est basée sur le fait que le brome absorbé par le phénanthrène est fixé en 9.10 et que le dihydrure n'absorbe pas de brome :



Phénanthrène.

III.



Dihydrure.

IV.

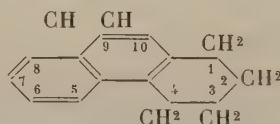
(1) J. SCHMIDT et R. METZGER, *Loc. cit.*

Mais comment expliquer que la seule fixation sur le dihydrure de deux autres atomes d'hydrogène modifie aussi profondément la position des doubles liaisons comme le veulent les schémas I et II?

L'hypothèse suivant laquelle ils attribuent les positions 2 et 7 ou 4 et 5 aux deux autres atomes d'hydrogène est basée sur des observations de M. J. Schmidt tendant à démontrer que ce sont ces points qui, après les positions 9, 10, sont le plus facilement attaqués quand on entreprend de modifier le noyau phénanthrénique. « Du reste, ajoutent-ils, cette hypothèse est étayée par la symétrie de structure qu'elle permet d'attribuer aux deux tétrahydrophénanthrènes. »

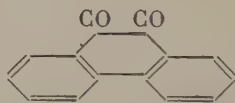
Il m'est impossible de les suivre dans cette voie.

Comme les faits relatifs à l'hydrogénation des carbures polycycliques tendent, au contraire, à montrer que l'un des noyaux fixe d'abord tout l'hydrogène dont il est capable, et comme le tétrahydrure de phénanthrène donne de l'acide *o*.phtalique, même par des oxydations faibles, à froid, il paraît plus logique de lui attribuer, tout au moins à celui qui est susceptible de donner un picrate, le schéma suivant :



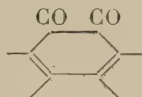
où les atomes d'hydrogène d'addition sont fixés en 1, 2, 3, 4.

L'objection est que la phénanthrène-quinone, hydrogénée en présence de nickel, donne du tétrahydrure et que le tétrahydrure ne donne pas de phénanthrène-quinone par oxydation. On peut répondre que, d'après le schéma adopté pour la phénanthrène-quinone :



on peut difficilement s'expliquer sa transformation en diphénylène-cétone par simple ébullition avec de la soude très étendue ou en acide diphénique par l'ébullition avec de la potasse en solution

alcoolique, à moins de ne considérer la liaison



comme n'étant pas équivalente à un noyau cyclique, ce qui serait traduit dans le schéma indiqué comme pouvant convenir au tétrahydrure.

CHAPITRE III.

Octohydrure de phénanthrène.

L'octohydrure de phénanthrène a été obtenu pour la première fois par M. Grœbe ⁽¹⁾ en hydrogénant le phénanthrène, au-dessus de 240°, au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore; puis il a été retrouvé par MM.^s Schmidt et Metzger ⁽²⁾ en opérant à 200°; M. Ipatiew ⁽³⁾ l'a également obtenu, mélangé, dit-il, à d'autres hydrures, dans l'action, à 360°, de l'hydrogène, sous une pression de 100^{atm}, sur le mélange (25%) de dihydrure et de tétrahydrure recueilli dans une hydrogénation préalable du phénanthrène, à 320°, par le même procédé.

Pour M. Grœbe, c'est un liquide qui bout un peu au-dessous de 300°; pour MM. Schmidt et Metzger, il bout à 282°-284° sous 741^{mm}; fond, après congélation, à — 11°-12°; pour M. Ipatiew, le liquide se solidifie dans un mélange de glace et de sel.

J'ai préparé l'octohydrure de phénanthrène, dont je donne plus loin les constantes et les propriétés, en repassant deux fois, sur du nickel pyrophorique, à 175°, les liquides obtenus dans une première hydrogénation du phénanthrène par la méthode de MM. Sabatier et Senderens ⁽⁴⁾ ainsi que je l'ai expliqué dans le Chapitre V de la première Partie de ce travail.

Le liquide obtenu est séché sur de la potasse caustique récemment

⁽¹⁾ GRÆBE, *Lieb. Ann.*, t. CLXVII, 1873, p. 154.

⁽²⁾ SCHMIDT et METZGER, *Loc. cit.*

⁽³⁾ IPATIEW, *Loc. cit.*

⁽⁴⁾ Voir p. 10.

fondue, puis distillé dans le vide; on recueille, après rejet d'une très petite quantité de produit de tête, un liquide bouillant entièrement à 123°-124° sous 13^{mm}.

Composition. — Ce liquide, analysé par ma méthode électrothermique, a donné les résultats suivants :

Substance = 0 ^g , 1752;	CO ² = 0 ^g , 5794;	H ² O = 0 ^g , 1536;
» = 0 ^g , 1926;	CO ² = 0 ^g , 6372;	H ² O = 0 ^g , 1690;

Soit, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁸ .
	I.	II.	
C.....	90,20	90,23	90,31
H.....	9,74	9,75	9,69

Propriétés. — Ce composé est un liquide incolore, ne cristallisant pas à —10°, même au bout de 2 heures; il bout à 280°-285° sous 760^{mm}, à 123°-124° sous 13^{mm}. Sa densité, à 0°, est 1,006, et, à 15°: 0,993. L'indice de réfraction (n)_D mesuré à 15° a été trouvé égal à 1,537. La réfraction moléculaire est donc 58,48; le calcul indique 59,05 pour C¹⁴H¹⁸.

Je dois mentionner ici les constantes attribuées par MM. Schmidt et Metzger à divers hydrides de phénanthrène obtenus par la méthode à l'acide iodhydrique, les proportions de phosphore et d'acide iodhydrique, la durée de chauffe et la température étant les éléments variables conduisant à des produits homogènes ⁽¹⁾ (?) :

	Point de fusion.	Point d'ébullition de 737 ^{mm} .	Densité à 20°.	Indice à 20°.
Hexahydure....	- 7°- 8°	289°-290°	1,045	1,5704
Octohydure....	-11°-12°	282°	1,012	1,5599
Décahydure....	-18°-20°	274°-275°	0,993	1,5335
Dodécahydure..		268°-269°	0,964	1,5119

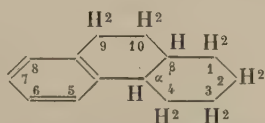
L'octohydure de phénanthrène est peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool chaud, très soluble dans l'éther, la

⁽¹⁾ La phrase, qui revient sans cesse, est la suivante : « L'analyse prouve qu'il s'agit de ... hydride pur. » Or, précisément, les composés sont si voisins que l'analyse ne peut rien prouver.

benzine, le chloroforme, assez soluble dans l'acide acétique cristallisable. Il ne forme pas de combinaison picrique. En solution acétique, il absorbe le brome et donne naissance à des composés bromés liquides, instables, perdant facilement de l'acide bromhydrique, même par distillation dans le vide, ou dans l'entraînement par les vapeurs d'eau.

Oxydation. — Oxydé par l'acide chromique en solution acétique, l'octohydrure de phénanthrène ne donne pas de phénanthrène-quinone. Traité dans les mêmes conditions que le tétrahydrure ⁽¹⁾, il donne, de même, l'acide orthophtalique, sans qu'il ait été possible d'isoler un produit d'oxydation moins avancé.

Formule. — La formation d'acide *o*.phtalique comme produit d'oxydation de l'octohydrure de phénanthrène permet de proposer la formule suivante :



les quatre nouveaux atomes d'hydrogène se fixant en 9, 10, α et β .

CONCLUSIONS.

Dans ce travail j'ai étudié, dans leur application au phénanthrène, diverses méthodes d'hydrogénation et j'ai montré que le premier terme obtenu a toujours été le tétrahydrure.

Après avoir confirmé les données de MM. Bamberger et Lodter relatives à l'emploi du sodium et de l'alcool amylique, j'ai indiqué qu'on pouvait obtenir les mêmes résultats soit avec le sodium et l'alcool absolu, soit avec le calcium et l'alcool absolu en utilisant, dans ce dernier cas, la technique que j'ai indiquée.

J'ai, d'autre part, réussi à appliquer la méthode au nickel de

(1) Voir p. 44.

MM. Sabatier et Senderens, après avoir déterminé avec précision les conditions relatives aux températures de préparation du nickel pyrophorique et d'hydrogénation du phénanthrène.

Puis, j'ai longuement décrit les procédés d'hydrogénation avec le palladium comme agent auxiliaire employé sous diverses formes et montré son action efficace alors que le platine n'avait pas agi.

J'ai fait connaître un mode d'obtention de nickel et de palladium réduits par l'hypophosphite de sodium avec la technique à suivre pour les utiliser dans un processus d'hydrogénation.

J'ai aussi réalisé l'hydrogénation électrolytique du phénanthrène au contact d'une cathode recouverte de palladium spongieux.

Enfin, j'ai indiqué les principales constantes et quelques propriétés du tétrahydrure et de l'octohydrure de phénanthrène.

Vu et approuvé :

Paris, le 7 avril 1911.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 7 avril 1911.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
Pour le Vice-Recteur,
L'INSPECTEUR DE L'ACADÉMIE :
FONTENÉ.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Minéralogie. Phosphorescence. Fluorescence.

Vu et approuvé :

Paris, le 7 avril 1911.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 7 avril 1911.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

Pour le Vice-Recteur,

L'INSPECTEUR DE L'ACADÉMIE,

FONTENÉ

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
47240 Quai des Grands-Augustins, 55.
